SÉRIE A — N° 3858.
N° D'ORDRE : 4709.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Thérèse LE BIHAN

PREMIÈRE THÈSE : ÉTUDE STRUCTURALE DE QUELQUES SULFURES DE PLOMB ET D'ARSENIC NATURELS DU GISEMENT DE BINN.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 JUIN *1962 devant la Commission d'examen.*

MM. WYART..... *Président*
HOCART.....
CURIEN..... *Examinateurs*
BARRIOL.....
NOWACKI.....

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

SÉRIE A — N° 3858.
N° D'ORDRE : 4709.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Thérèse LE BIHAN

PREMIÈRE THÈSE : Étude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du gisement de Binn.

DEUXIÈME THÈSE — Propositions données par la faculté.

Soutenues le *1962 devant la Commission d'examen.*

MM. WYART. . . . . *Président*
HOCART. . . . . } *Examinateurs*
CURIEN. . . . . }
BARRIOL. . . . . }
NOWACKI. . . . . }

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie. et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P. C. B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végét. (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structur.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristal.
J.-P. MATHIEU	T	Physiques (optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Phys. des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique math.
SCHWARTZ	T	Calcul différent. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différ. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique génér.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutr.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
PISOT	T	Techn. math. de la physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontol. stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathémat.ques (M. P. C.).
SOUCHAY	T	Chimie systématique.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie minérale.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P. C. B.)
PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
BRUN	T	Mécan. théor. des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Phys. végétale B.M.P.V.
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART		Chimie (Orsay).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. vég. S P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathém. gén. (Orsay).
P. GERMAIN	T	Méc. théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Phys. fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et phys. de l'athmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psycho-Physiologie.
FRIEDEL		Phys. des solides (Ors).
M. JULIA		Études des molécules naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physico-chimie des Radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B. M. P. V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
M. CHATELET		Chimie (P. C. B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
L. MICHEL		Physique théor. des Htes Energies (Orsay)).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée s. le ter.
FRANC		Biologie animale (P. C. B).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
CURIE D		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des Probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végét. (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucl
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathém. (M P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
COMOLET		Mécanique des Fluides.
CORABOEUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay).

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1962). LXXXV, 15-47.

Étude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du gisement de Binn

PAR M.-TH. LE BIHAN,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.

Résumé. — Nous avons déterminé les structures de quatre minéraux :

— La baumhauérite, de formule $Pb_5As_9S_{18}$, est triclinique :

$a = 22{,}78$, $b = 8{,}33$, $c = 7{,}90$ Å ; $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 97° 24'$.

Le groupe spatial est $P\bar{1}$: la méthode statistique de Rogers a mis en évidence l'existence du centre de symétrie.

— La rathite I, de formule $Pb_7As_9S_{20}$, est monoclinique :

$a = 8{,}43$, $b = 25{,}80$, $c = 7{,}91$ Å ; $\beta = 90°$.

Le groupe spatial est $P\,2_1$; ce minéral présente un fort module piézoélectrique.

— La rathite II, $Pb_9As_{13}S_{28}$, est monoclinique :

$a = 8{,}43$, $b = 70{,}9$, $c = 7{,}91$ Å ; $\beta = 90°$.

Le groupe spatial, $P2_1$, a été confirmé par l'étude des diagrammes de Patterson.

— La rathite III, $Pb_6As_{10}S_{20}$, est monoclinique :

$a = 24{,}52$, $b = 7{,}91$, $c = 8{,}43$ Å ; $\beta = 90°$.

Le groupe spatial est $P\,2_1$; l'absence de miroir a été déduite de l'aspect de la projection de Patterson sur le plan (001).

L'étude structurale a été conduite de façon classique. L'analyse des fonctions de Patterson, à deux et à trois dimensions, a permis de localiser tous les atomes de plomb dans chaque structure. Les positions des atomes légers ont été déduites de l'examen des projections de Fourier, et de l'interprétation des diagrammes de séries-différences. Ainsi, nous avons attribué à chaque minéral une formule chimique que les analyses n'avaient pu fixer de façon certaine.

Il résulte de notre étude qu'aucune liaison Pb-As n'existe dans ces structures : les minéraux étudiés sont des sulfures d'arsenic et de plomb. Chaque atome d'arsenic est au sommet d'une pyramide triangulaire dont la base est formée de trois atomes de soufre. Des chaînes As-S_2 s'étendent parallèlement à la direction d'allongement des cristaux.

Nous avons comparé la structure de la sartorite ($PbAs_2S_4$), avec les structures des quatre minéraux que nous avons étudiés : ainsi, nous avons montré qu'il existe dans ces composés trois types particuliers de groupements atomiques, que nous avons appelés : S, R_I et R_{III}.

I. — INTRODUCTION

Nous avons étudié quelques sulfosels rares du Binnenthal, dont les propriétés cristallochimiques étaient encore mal connues.

La carrière du Lengenbach fournit un grand nombre d'espèces minérales, dont beaucoup de sulfosels. Parmi ceux-ci, les sulfures d'arsenic et de plomb sont particulièrement intéressants ; plusieurs espèces, rares même dans le gisement, n'ont encore été trouvées nulle part ailleurs ; ce sont la baumhauérite, la rathite, la sartorite et la dufrénoysite (L. Desbuissons).

Ces minéraux se présentent en très petits cristaux, le plus souvent sous forme d'aiguilles, dans la roche dolomitique ; ils y sont accompagnés de

réalgar et de pyrite. Il n'est pas rare de rencontrer plusieurs espèces cristallines dans un même agrégat de petits cristaux.

Au cours de notre étude, nous avons reconnu et défini trois types d'espèces minérales qui peuvent sans inconvénient être désignées sous le nom de rathite : nous les avons nommées rathite I, rathite II et rathite III. Seule l'étude aux rayons X nous a permis de distinguer ces espèces qui se présentent toutes trois sous forme de petits cristaux prismatiques allongés, très finement striés parallèlement à la direction d'allongement. Nous avons trouvé des cristaux de rathite III associés à des cristaux de sartorite et de baumhauérite. Seule la rathite I s'est présentée en cristaux isolés dans tous nos échantillons.

Nous nous sommes limités à l'étude des rathites I, II et III, et de la baumhauérite. La sartorite a été étudiée par W. Nowacki (1961).

Nous avons déterminé les structures de ces quatre sulfosels ; ainsi, nous avons pu attribuer à chacun d'eux une formule chimique que les analyses n'avaient pu fixer de façon certaine, et nous avons montré qu'il s'agit de sulfures d'arsenic et de plomb, l'arsenic jouant dans ces composés le rôle d'un cation. Cette étude a révélé en outre, que les structures de ces composés résultaient de divers assemblages d'éléments structuraux identiques.

II. — ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

A. — IDENTIFICATION DES CRISTAUX

En premier lieu, nous avons cherché à différencier les espèces par une étude aux rayons X.

Vingt échantillons ont été examinés. Nous avons réalisé un diagramme de cristal tournant et un cliché de strate équatoriale sur chambre de Weissenberg, pour chaque échantillon réglé parallèlement à la direction des stries. Ainsi nous avons reconnu cinq espèces cristallines. L'identification de chaque espèce a été faite à l'aide de mesures effectuées au goniomètre, et de mesures de densité. Les minéralogistes ont minutieusement décrit trois espèces, auxquelles ils ont donné les noms de rathite, baumhauérite, sartorite ; le *Dana's system of mineralogy* rapporte les mesures goniométriques et les mesures de densité faites sur ces minéraux.

Nos résultats sur ce point (goniométrie, densité), ne sont pas très précis : nous ne possédions que de petits cristaux, très striés, sur lesquels nous avons pu seulement mesurer les angles entre les faces de pinacoïdes parallèles à la direction d'allongement, les autres faces étant très abîmées ou inexistantes. Les déterminations de densité, portant sur un faible volume de matière, sont également peu précises. Néanmoins, à partir de ces mesures d'angles et de densité, et par comparaison avec les résultats consignés dans le *Dana*, nous avons identifié de façon certaine, dans nos échantillons, la baumhauérite et la sartorite. Les trois autres espèces cristallines identifiées ont des caractéristiques qui les apparentent à la rathite décrite dans le *Dana* d'après Berry et Peacock (1940) ; deux paramètres cristallographiques sont communs aux trois espèces, et leurs valeurs coïncident avec celles des paramètres *b* et *c* trouvés par Berry. Cependant, ces trois minéraux monocliniques ont un angle β de 90°, alors que l'angle β donné par Berry vaut 99°. Étant donné leurs caractéristiques communes (elles appartiennent également au même groupe spatial $P\ 2_1$), nous avons cru devoir classer nos trois espèces dans une même famille : nous les avons nommées rathites I, II et III ; cette dénomination de « rathite » s'est trouvée de nouveau justifiée lors de la détermination du contenu matériel de la maille élémentaire de chaque minéral ; en effet, les formules chimiques des rathites I, III et II sont respectivement : $Pb_{14}As_{18}S_{40}$, $Pb_{12}As_{20}S_{40}$, $Pb_{18}As_{26}S_{56}$; elles sont très proches de la formule chimique attribuée à la rathite dans le *Dana* : $13PbS$, $9As_2S_3$.

Sur 14 cristaux étudiés, 7 appartiennent au type I, 3 au type II et 4 font partie du type III. L'identité des diagrammes de rayons X obtenus à partir de différents échantillons d'un même minéral, montre qu'il s'agit d'espèces bien définies.

B. — SYMÉTRIE. PARAMÈTRES. GROUPES SPATIAUX.

1. — Généralités.

Tous les diagrammes de rayons X ont été réalisés avec la radiation $CuK\alpha$. Pour chaque espèce étudiée, les paramètres et les angles de la maille élémentaire ont été déterminés sur des clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Dans chaque cas, un diagramme de poudre, effectué en retour avec une chambre Seemann-Bohlin et avec un double monochromateur a permis de préciser la valeur du grand paramètre.

Tous les spectres de Debye-Scherrer ont été faits avec des poudres obtenues à partir de monocristaux préalablement identifiés au moyen de diagrammes de Weissenberg ; ils diffèrent quelque peu de ceux publiés par W. Nowacki (1959).

Le relevé des clichés de poudres effectués au laboratoire est donné par le tableau I.

TABLEAU I.

RATHITE I		RATHITE II		RATHITE III		BAUMHAUÉRITE	
d (A)	I	*d* (A)	I	*d* (A)	I	*d* (A)	I
3,140	5	3,691	8	3,961	6	4,160	10
2,918	10	3,223	10	3,682	7	3,581	10
2,253	6	3,122	5	3,065	8	3,236	5
2,166	5	2,950	6	3,085	10	3,160	8
2,046	7	2,872	6	2,853	9	3,032	7
1,570	6	2,130	6	2,580	6	2,263	9
1,537	5	2,041	6	2,232	9	2,038	9
1,083	3	1,560	5	2,000	7	2,024	7

2. — ÉTUDE DES RATHITES.

Rathite III.

$a = 24{,}52 \pm 5$ Å $\quad b = 7{,}91 \pm 1$ Å $\quad c = 8{,}43 \pm 1$ Å

$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \pm 30' \quad V = 1635 + 10$ Å^3

$I_{hkl} = I_{\bar{h}k\bar{l}} \neq I_{\bar{h}\bar{k}l} \neq I_{h\bar{k}\bar{l}}$

Cette espèce est donc monoclinique.

Les groupes de symétrie ponctuels possibles sont les groupes : 2, m, ou 2/m.

Un test de piézo-électricité par compression a donné une réponse négative (la résistance électrique de l'échantillon était supérieure à 5 MΩ). Cela ne nous a pas permis de conclure quant à l'existence d'un centre de symétrie.

Le réseau est du type P puisqu'on n'observe pas d'extinctions systématiques pour l'ensemble des réflexions *hkl*. Sur le cliché de Weissenberg présentant les réflexions *hko*, les taches *oko* n'existent que pour *k* pair : la maille élémentaire possède, parallèlement à la direction *oy*, un axe binaire hélicoïdal. Le groupe spatial peut être P 2_1 ou P $2_1/m$. C'est l'étude de la projection de Patterson sur le plan (001) qui a levé l'ambiguïté sur le groupe spatial. En effet, la présence d'un miroir m entraîne l'existence de vecteurs interatomiques parallèles à $\vec{b}$. L'absence de pics sur l'axe *oy* de la projection de Patterson nous oblige à conclure au groupe spatial P 2_1, dont la position générale est de multiplicité 2 :

$$x, y, z \; ; \; \bar{x}, y + 1/2, \bar{z}.$$

D'autre part, nous avons constaté dans la répartition des intensités les particularités suivantes :

— Les réflexions *hoo* n'existent que pour $h = 2n$: ceci prouve que s'il existe un atome en *x*, *y*, *z*, il en existe un autre de même nature chimique en $x + 1/2$, y', z'.

— Les réflexions *ool* n'existent que pour $l = 4n$, d'où : à ce même atome en *x*, *y*, *z*, doit correspondre un atome de même sorte en x'', y'', $z + 1/4$.

— Pour les réflexions *hol* avec *l* pair, nous avons remarqué l'extinction suivante :

ho2, *ho6*, *ho10*, manquent pour $h = 2n$.

ho4, *ho8*, manquent pour $h = 2n + 1$.

Ces conditions exigent qu'à un atome situé en *x*, *y*, *z*, corresponde un atome de même nature chimique en $x + 1/2$, y', $z + 1/4$. Cette correspondance est rigoureuse, puisqu'aucune des taches interdites par les conditions énoncées n'apparaît sur le cliché.

Le contenu de la maille élémentaire devra être tel que le nombre d'atomes pour chaque élément chimique soit multiple de 4. Dès lors, la seule formule possible, compatible avec la densité du minéral et satisfaisant aux diverses analyses chimiques dont nous disposons est :

$$Pb_{12}As_{20}S_{40}.$$

Densité mesurée : $5{,}38 \pm 8$ g/cm^3

Densité calculée : $5{,}35 \pm 3$ g/cm^3

Une analyse spectrographique n'a décelé aucune impureté dans les échantillons étudiés.

Rathite I.

$a = 8{,}43 \pm 1$ Å $\quad b = 25{,}80 \pm 5$ Å $\quad c = 7{,}91 + 1$ Å

$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \pm 15'$

$I_{hkl} = I_{\bar{h}k\bar{l}} \neq I_{\bar{h}\bar{k}l} \neq I_{h\bar{k}\bar{l}}$

La symétrie est monoclinique. Un test de piézo-électricité positif montre que le cristal est dépourvu de centre de symétrie. Le réseau est du type P. Les réflexions *oko* sont éteintes pour $k = 2n + 1$. Nous avons conclu au groupe spatial P 2_1, ce qui a été confirmé par l'examen de la section de Patterson P (*o v w*).

En raison du peu de matière dont nous disposions, aucune analyse chimique quantitative

n'a pu être faite. L'étude structurale a montré que le contenu de la maille élémentaire était $Pb_{14}As_{18}S_{40}$, ce qui correspond à une densité calculée $d_{cal} = 5{,}34 \pm 3$ g/cm³ ; la densité mesurée, peu précise en raison du faible volume sur lequel nous travaillions, est $d_{mes} = 5{,}41 \pm 8$ g/cm³. L'analyse spectrographique a révélé que le cristal contenait des traces d'antimoine et d'argent.

Rathite II.

$a = 8{,}43 \pm 1$ Å $\quad b = 70{,}9 \pm 1$ Å $\quad c = 7{,}91 \pm 1$ Å

$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \pm 15'$

$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}l} \neq I_{\bar{h}kl} \neq I_{h\bar{k}l}$

La symétrie est monoclinique. Les réflexions *oko* sont éteintes pour $k = 2n + 1$; nous avons conclu au groupe spatial $P\,2_1$: l'examen des diagrammes de Patterson prouve en effet l'absence de miroir.

Ce minéral n'avait encore jamais été décrit, à notre connaissance ; et nous n'avons pu réaliser aucune analyse quantitative en raison du peu de matière dont nous disposions. Aussi, la formule chimique a été déterminée uniquement à partir de l'étude structurale, après que nous nous soyions assurés de la pureté des échantillons au moyen d'une analyse spectrographique. Ce n'est qu'après avoir affiné la structure au moyen de nombreuses projections de Fourier, que nous avons connu le contenu de la maille élémentaire : 4 $(Pb_9As_{13}S_{28})$.

$d_{cal} = 5{,}27 \pm 3$ g/cm³ ; $d_{mes} = 5{,}33 \pm 8$ g/cm³

3. — Étude de la baumhauérite.

$a = 22{,}78 \pm 4$ Å $\quad b = 8{,}33 \pm 1$ Å $\quad c = 7{,}90 \pm 1$ Å

$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 97^\circ\,24' \pm 12'$

$I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}l} \neq I_{\bar{h}k\bar{l}} \neq I_{h\bar{k}\bar{l}}$

La symétrie est triclinique. Le groupe spatial est $P\,\bar{1}$: la méthode statistique de Howells, Phillips et Rogers, appliquée à l'ensemble des intensités I_{hkl} montre, en effet, que le cristal possède un centre de symétrie (fig. 1).

Le peu de matière dont nous disposions ne nous a pas permis de réaliser une analyse chimique quantitative. Le *Dana* rapporte les résultats de deux analyses, non concordantes, qui attribuaient à la baumhauérite, l'une la formule $4PbS, 3As_2S_3$, l'autre la formule $5PbS, 4As_2S_3$; Hellner (1958), dans une classification des sulfures, indique pour ce minéral la composition $3PbS, 2As_2S_3$. Nous avons dû, de nouveau, rechercher la formule chimique à partir de l'étude structurale. Après avoir affiné la structure au moyen de nombreuses séries-différences, nous avons trouvé que le contenu matériel de la maille élémentaire était 2 $(Pb_5As_9S_{18})$.

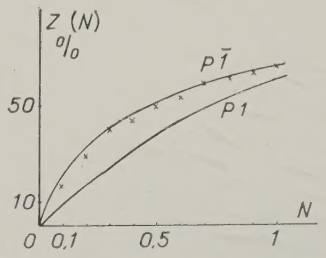

Fig. 1. — Les points expérimentaux se placent très près de la courbe théorique caractéristique du groupe $P\bar{1}$.

$d_{mes} = 5{,}24 \pm 8$ g/cm³ ; $d_{cal} = 5{,}13 \pm 3$ g/cm³ ; $Z = 2$

L'analyse spectrographique a décelé des traces d'antimoine dans les échantillons étudiés.

C. — CONCLUSION

Les rathites I, II et III, ont même groupe spatial $P\,2_1$. Les deux plus petits paramètres cristallographiques sont communs aux trois espèces, et ont pour valeur respectivement, 8,43 Å (suivant la direction des stries) et 7,91 Å. L'angle β est toujours égal à 90°, ce qui fait penser à une pseudo-symétrie orthorhombique. Les strates du réseau réciproque normales au vecteur période de 8,43 Å, sont alternativement intenses et faibles. Les strates d'ordre impair, peu intenses, sont les seules à mettre en évidence très apparemment la symétrie monoclinique. Les strates d'ordre pair, très intenses, montrent nettement une pseudo-symétrie orthorhombique.

La baumhauérite triclinique a deux angles α et γ égaux à 90°. Les strates *hkl* avec *k* pair (strates intenses du réseau réciproque) possèdent une symétrie monoclinique. Seules les strates faibles d'indice *k* impair révèlent la symétrie triclinique.

III. — RECHERCHE DES STRUCTURES

A. — MESURE DES INTENSITÉS

Les intensités des réflexions ont été estimées visuellement, sur des diagrammes de Weissenberg, par comparaison avec une échelle étalon.

Pour chaque strate du réseau réciproque, les clichés ont été effectués en équi-inclinaison avec trois films superposés. Quelques réflexions particulièrement faibles, et ne correspondant pas à des extinctions systématiques, étaient invisibles sur les diagrammes. Nous leur avons attribué une valeur égale à la moitié de la plus faible valeur observable. Sur les clichés des strates élevées du réseau réciproque, une correction de déformation des taches était nécessaire : nous l'avons réalisée approximativement en affectant l'intensité de chaque tache d'un coefficient proportionnel à sa surface.

On ne peut attendre de cette méthode de comparaison visuelle des intensités qu'une précision de l'ordre de 20 %.

Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Une détermination approchée du facteur d'échelle absolue et du coefficient de température a été effectuée par la méthode de Wilson, après que le facteur de corrélation entre les différentes strates du réseau réciproque ait été correctement déteminé.

B. — INTERPRÉTATION DES DIAGRAMMES DE PATTERSON

La fonction de Patterson est la transformée de Fourier de l'ensemble des carrés des facteurs de structure. Elle est donc directement accessible à partir des seules données de l'expérience. La fonction de Patterson, calculée à trois dimensions, donne théoriquement toutes les distances interatomiques de la structure ; mais le calcul complet de cette fonction dans l'espace est très lourd ; aussi nous avons commencé par étudier les projections de Patterson parallèlement à chacun des deux plus petits vecteurs-périodes de la maille. Nous avons complété les indications ainsi obtenues en réalisant des coupes à des niveaux convenables à travers le « pseudo-cristal de Patterson ». Puis, l'emploi des projections dites « généralisées » a été nécessaire pour préciser certains points délicats.

I. — Étude des rathites.

L'analyse de la fonction de Patterson nous a permis de localiser approximativement tous les atomes de plomb, dans chaque structure.

Pour les quatre espèces, l'étude a été conduite de façon identique ; aussi, nous nous bornerons à exposer *en détails* l'étude faite pour la *rathite I*. Ce cas est l'un des plus défavorables, puisque l'axe binaire hélicoïdal est parallèle au vecteur-période de 25,8 Å. Nous avons dû étudier les projections de cette structure sur les plans (001) et (100) ; aucune de ces projections n'est centrée. La maille élémentaire contient $2(Pb_7As_9S_{20})$; nous avons trouvé les positions de sept atomes de plomb indépendants.

a) Projections de la fonction de Patterson.

1) *Projection sur le plan* (001) (fig. 2).

Aucun pic important n'est observable en dehors des niveaux $x = 0, 1/4, 1/2$.

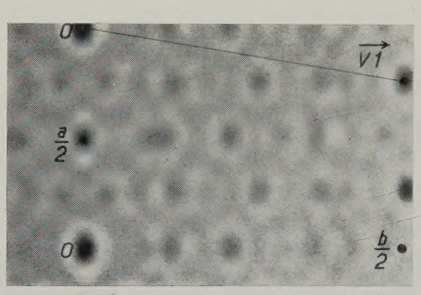

Fig. 2. — Rathite I : projection de Patterson sur le plan (001).
Tous les pics sont localisés aux niveaux $x = 0, 1/4, 1/2$.

Les vecteurs joignant l'origine aux pics situés en $y = 1/2$ relient des atomes qui se correspondent par l'axe binaire hélicoïdal. Tous ces vecteurs sont confondus en un seul : le vecteur $\overrightarrow{V\,1}$, dont l'extrémité a pour coordonnées $x = 1/4$, $y = 1/2$; ceci prouve que tous les atomes de plomb sont situés aux niveaux $x = \pm 1/8$, $x = \pm 3/8$; la forme allongée suivant $\overrightarrow{ox}$ du pic extrémité de ce vecteur $\overrightarrow{V\,1}$ montre que les atomes légers sont placés près de ces niveaux, mais non rigoureusement en $x = \pm 1/8$, $x = \pm 3/8$. Cela est d'ailleurs confirmé par l'examen de la répartition des intensités I_{hko}. En effet :

Supposons un atome quelconque en position $(1/8, y, z)$; l'axe binaire hélicoïdal lui fait correspondre un atome de même nature en position $(-1/8, y + 1/2, \bar{z})$. La contribution aux facteurs de structure F_{hko} de ces deux atomes est : $F_n = A_n + iB_n$, tel que :

$$A_n = f_n\,[\cos 2\pi\,(h/8 + ky) + \cos 2\pi\,(-h/8 + ky + k/2)]$$
$$B_n = f_n\,[\sin 2\pi\,(h/8 + ky) + \sin 2\pi\,(-h/8 + ky + k/2)]$$

soit :

$$A_n = f_n\,\{\cos 2\pi\,(h/8 + ky) + \cos 2\pi\,[(h/8 + ky) - (h/4 - k/2)]\}$$
$$B_n = f_n\,\{\sin 2\pi\,(h/8 + ky) + \sin 2\pi\,[(h/8 + ky) - (h/4 - k/2)]\}$$

On voit immédiatement que A_n et B_n s'annulent chaque fois que $(h/4 - k/2) = 1/2$; d'où :

si $k = 2n + 1$ F_{hko} s'annule pour $h = 0, 4, 8$.
si $k = 2n$ F_{hko} s'annule pour $h = 2, 6, 10$.

Cette extinction serait rigoureuse si tous les atomes de la maille étaient exactement placés aux niveaux $x = \pm 1/8, \pm 3/8$. Or, nous remarquons que la plupart de ces « taches interdites » existent sur les clichés. Un grand nombre d'entre elles se classent parmi les plus faibles qu'on ait pu observer sur les diagrammes ; quelques-unes cependant, correspondant à des angles de Bragg assez petits, atteignent des valeurs presque moyennes. Nous en avons déduit que quelques atomes légers ne sont pas exactement aux niveaux $x = \pm 1/8, \pm 3/8$, le décalage étant certainement très faible.

2) *Projection de Patterson sur le plan* (100) (fig. 3).

Le seul pic important situé en $y = 1/2$ correspond au vecteur 1 qui relie des atomes de plomb homologues. Ceci nous permet de localiser un atome de plomb ; nous pouvons choisir arbitrairement la coordonnée y pour ce premier atome ; la coordonnée z a pour valeur la moitié de la projection du vecteur 1 sur l'axe oz.

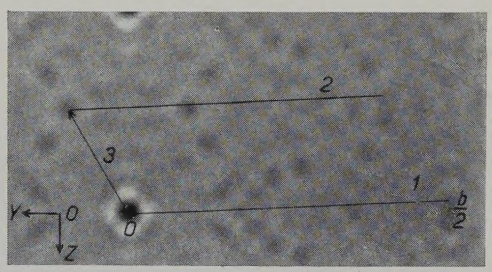

FIG. 3. — Rathite I : projection de Patterson sur le plan (100).

Les vecteurs 1 et 2 joignent des atomes qui se correspondent par l'axe binaire hélicoïdal.

Pb(1) : $y = 0$ $z = 0{,}026$

Le vecteur 2 équipollent au vecteur 1 réunit deux atomes de plomb homologues ; nous pouvons placer un second atome de plomb : Pb(2) se déduit de Pb(1) par le vecteur 3.

Pb(2) : $y = 0{,}098$ $z = 0{,}526$

Il était impossible, étant donné la complexité de cette structure, de résoudre le problème en étudiant uniquement la fonction de Patterson en projection. Nous avons utilisé les sections de la fonction de Patterson et les projections généralisées.

b) Étude des sections de la fonction de Patterson.

Nous avons vu que tous les pics contenus dans le pseudo-cristal de Patterson sont répartis dans des plans normaux au vecteur-période $\vec{a}$ et situés aux cotes $u = 0, 1/4, 1/2$. Nous avons réalisé, au moyen du photosommateur de G. von Eller, le calcul optique des sections de Patterson aux niveaux $u = 0$ et $u = 1/2$. Les pics situés en $u = 1/4$ s'identifient alors immédiatement sur la projection (100).

Les pics correspondant aux vecteurs joignant deux atomes de plomb apparaissent très intenses sur les sections de Patterson. Nous n'avons pas cherché à repérer les pics dus aux atomes légers ; ceux-ci très nombreux interfèrent mutuellement et, par ailleurs, la position et l'intensité de chacun de ces pics peuvent subir des modifications aberrantes dues aux erreurs commises sur les valeurs expérimentales. Le calcul d'une section exige la connaissance complète du réseau réciproque, et la principale source d'erreurs vient de la difficulté à déterminer avec suffisamment de précision, un facteur de corrélation entre chaque strate du réseau réciproque.

1) *Coupe de Patterson au niveau* $u = 0$ (fig. 4).

On effectue la sommation suivante :

$$P\,(ovw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F^2_{hkl} \cos 2\pi\,(kv + lw)$$

soit :

$$P\,(ovw) = \frac{1}{V} \sum_{kl} \left(\sum_{h} F^2_{hkl} \right) \cos 2\pi\,(kv + lw)$$

Ceci nous donne l'ensemble des vecteurs joignant deux atomes situés à la même cote x.

Nous retrouvons sur cette carte le vecteur 3. Cela prouve que les atomes Pb(1) et Pb(2) ont même cote $x = -1/8$. Deux autres atomes de plomb, Pb(3) et Pb(4), se trouvent à cette même cote ; en effet :

Le vecteur 4 permet de déduire Pb(3) de Pb(1) et le pic 6 représente la distance Pb(2) — Pb(3).

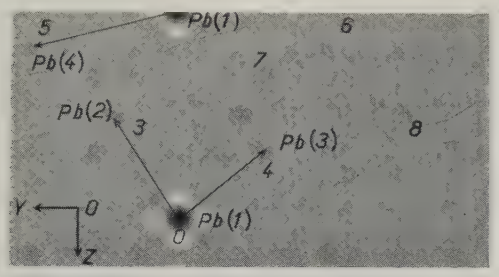

FIG. 4. — Rathite I : section de Patterson au niveau $u = 0$.
Les atomes Pb(1), Pb(2), Pb(3) et Pb(4) sont à la même cote x.

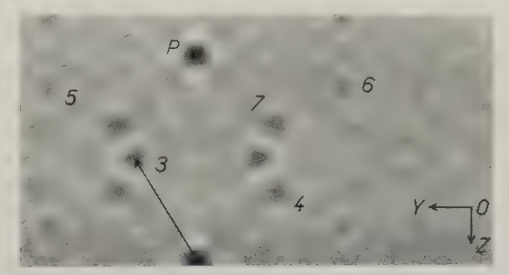

FIG. 5. — Rathite I : section de Patterson au niveau $u = 1/2$.
Chaque pic représente l'extrémité d'un vecteur joignant deux atomes dont la différence de cote est $\Delta x = 1/2$.

Le vecteur 5 permet de déduire Pb(4) de Pb(1) et les pics 7 et 8 représentent respectivement les distances Pb(2) — Pb(4) et Pb(3) — (Pb4).

Tous les pics importants de cette carte sont ainsi expliqués.

Les deux nouveaux atomes ont pour coordonnées :

Pb(3)	$x = -1/8$	$y = 0{,}867$	$z = 0{,}700$
Pb(4)	$x = -1/8$	$y = 0{,}228$	$z = 0{,}196$

2) *Coupe de Patterson au niveau* $u = 1/2$ (fig. 5)

Seuls apparaissent les pics correspondant aux vecteurs joignant deux atomes dont la différence de cote est $\Delta x = 1/2$. Une coupe en $u = 1/2$ ne contient pas le pic origine de Patterson. Le pic P qui apparaît à la place du pic origine démontre l'existence d'atomes superposés suivant la direction $\overrightarrow{ox}$ et distants de $\frac{|\vec{a}|}{2}$. La hauteur du pic montre que tous les atomes de la maille, ou presque, se trouvent superposés deux à deux parallèlement à la direction ox, à des distances égales à $\frac{|\vec{a}|}{2}$, ou très voisines de cette valeur. Ceci explique l'alternance des strates intenses et des strates faibles du réseau réciproque, déjà signalée lors de l'étude cristallographique. Nous devrons recourir à l'étude des projections généralisées pour dire avec certitude, dans quels cas les atomes superposés sont de même nature chimique.

Le vecteur 3 apparaît très fortement sur cette section : deux atomes lourds (probablement Pb(5) et Pb(6)), se superposent respectivement aux atomes Pb(1) et Pb(2).

L'absence du pic 8 prouve qu'aucun atome de plomb ne se superpose aux atomes Pb(3) et Pb(4).

Les pics 5 et 6 représentent respectivement les vecteurs Pb(5) — Pb(4) et Pb(6) — Pb(3). Les pics 4 et 7 correspondent aux vecteurs Pb(5) — Pb(3) et Pb(6) — Pb (4) ; ils devraient être de même intensité que les pics 5 et 6 ; ils sont beaucoup plus intenses : il s'agit donc de pics doubles. Ceci nous a amené à envisager l'éventualité d'un septième atome de plomb dans la maille élémentaire.

c) Étude des projections généralisées.

Ces projections sont construites en utilisant deux strates symétriques du réseau réciproque, par exemple les strates contenant les réflexions $1kl$ et $\bar{1}kl$. On effectue par analogie optique la sommation :

$$S = 1/V \left\{ \sum_{hl} [F^2_{1kl} + F^2_{\bar{1}kl}] \cos 2\pi (kv + lw) \right\}$$

La carte obtenue représente la projection, sur le plan (100), de la distribution de Patterson modulée par la fonction $\cos 2\pi u$. Ainsi, les pseudo-atomes de Patterson de cote $u = 0$ apparaîtront avec leur valeur maximum : ils seront en noir sur le cliché. Les pseudo-atomes de cote $u = 1/2$ auront un poids minimum : nous les verrons en blanc sur le cliché, cependant que ceux de cote $u = \pm 1/4$ seront invisibles.

Le type de structure de la rathite I représente le cas idéal pour l'utilisation d'une telle projection.

Nous avons admis en première hypothèse que les deux atomes superposés avec les atomes Pb(1) et Pb(2) étaient deux atomes de plomb, que nous avons appelés respectivement Pb(5) et Pb(6). La projection généralisée (fig. 6), nous permet de confirmer cette hypothèse. En effet : si deux atomes de même nature chimique se correspondent par une translation $\vec{x} = 1/2\,\vec{a}$, ils ne contribuent pas aux réflexions hkl pour h impair, et la projection obtenue à partir des

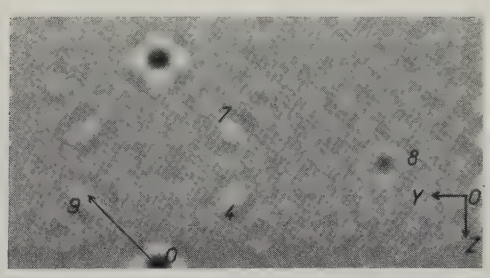

Fig. 6. — Rathite I : projection généralisée de Patterson construite à partir des réflexions $1\,k\,l$ et $\bar{1}\,k\,l$.

taches $1kl$ et $\bar{1}kl$ ignore leur existence. Tous les vecteurs interatomiques ayant pour origine un de ces deux atomes sont absents de la photosomme. Ainsi, l'absence du vecteur 3 (représentant la distance Pb(1) — Pb (2)) exige qu'un atome de plomb soit superposé à l'un au moins des atomes Pb(1) ou Pb(2). L'absence des pics 5 et 6 (représentant les distances Pb(1) — Pb(4) et Pb(2) — Pb(3)) prouve qu'un atome de plomb se superpose à chacun des deux atomes (Pb(1) et Pb(2). Ces atomes ont pour coordonnées :

Pb(5)	$x = +\,3/8$	$y = 0$	$z = 0{,}026$
Pb(6)	$x = +\,3/8$	$y = 0{,}098$	$z = 0{,}526$

La présence du pic 8 confirme qu'aucun atome de plomb n'est superposé avec les atomes Pb(3) et Pb(4). Les pics 4 et 7 observés sur la section $(1/2\ v\ w)$ étaient en effet des pics doubles puisqu'ils apparaissent ici en négatif alors qu'ils devraient avoir disparu s'ils représentaient uniquement les vecteurs (Pb(5) — Pb(3)) et (Pb (6) — Pb(4)). Ceci confirme l'existence d'un septième atome de plomb dans la maille élémentaire : Pb(7) se déduit de Pb(3) par le vecteur 4 et a pour coordonnées :

Pb(7)	$x = 0{,}375$	$y = 0\,753$	$z = 0{,}353$

Nous avons effectué d'autre part, la projection généralisée à partir des plans $2kl$ et $\bar{2}kl$: c'est la projection de Patterson sur le plan (100) modulée par la fonction $\cos 4\pi u$ (fig. 7). Les pics de cote $u = 0$ et $u = 1/2$ apparaissent en noir sur la photosomme, alors que les pseudo-atomes

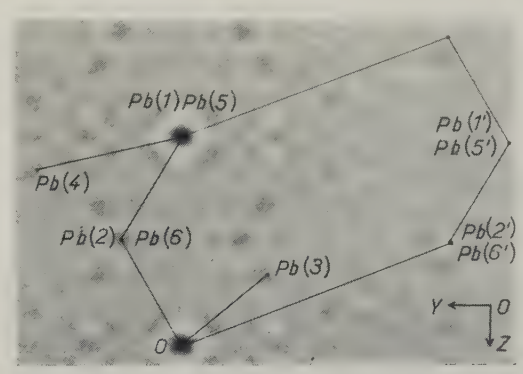

Fig. 7. — Rathite I : projection généralisée de Patterson construite à partir des réflexions $2\,k\,l$ et $\bar{2}\,k\,l$.

Un contour hexagonal joint les projections des atomes de plomb deux à deux superposés selon [100] ; les pics noirs représentent les atomes situés en $x = 3/8$ et $x = 7/8$; les atomes situés aux cotes 1/8 et 5/8 se projettent sur les pics blancs.

de cote $u = \pm\,1\,4$ ressortent en blanc. Les atomes de plomb superposés sont très nets. Les vecteurs qui les joignent forment, en projection, un contour hexagonal. Les atomes Pb(3) et Pb(4) qui se projettent sur des pics de Patterson multiples sont aisément repérables ; Pb(7) qui se projette sur un pic de Patterson simple est indécelable sur ce cliché.

Étude de la rathite III.

Un travail analogue a été effectué. La recherche de la structure a été pourtant simplifiée par le fait que nous avons pu travailler sur une projection centrée, l'axe binaire hélicoïdal étant ici parallèle au vecteur-période de 7,91 Å. D'autre part, nous connaissions avec certitude la formule chimique : $2(Pb_6As_{10}S_{20})$. Les six atomes de plomb indépendants ont été rapidement localisés. La projection de Patterson (001) (fig. 8) montre les atomes de plomb, superposés deux à deux, reliés par des vecteurs dont les projections forment un contour hexagonal. Les positions des deux autres atomes sont indiquées par des vecteurs. Nous remarquons une grande analogie entre les structures des rathites I et III.

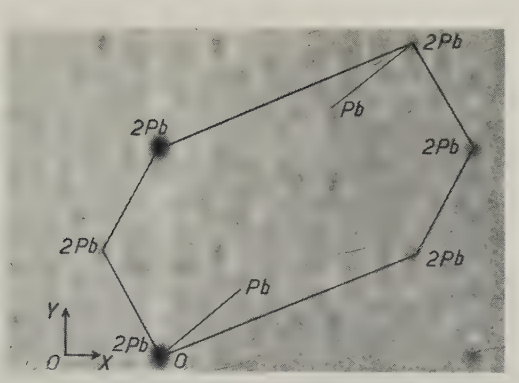

FIG. 8. — Rathite III : projection de Patterson sur le plan (001).

Étude de la rathite II.

Nous rencontrons les mêmes difficultés que lors de l'étude de la rathite I. Nous devons travailler sur des projections non centrées puisque l'axe binaire hélicoïdal est parallèle au vecteur-période de 70,9 Å ; et nous pouvons hésiter pour le contenu de la maille entre plusieurs formules chimiques possibles.

La structure a été résolue en travaillant uniquement en projection sur les plans (001) et (100). Nous avons mesuré les intensités de 600 réflexions indépendantes sur chacune des strates équatoriales *hko* et *okl*. Un travail à trois dimensions aurait été très lourd étant donné le nombre des réflexions à mesurer. Par ailleurs, l'étude à deux dimensions a suffi à montrer la parenté existant avec les autres structures. Ceci nous a permis de proposer en première hypothèse une structure peu éloignée de la structure réelle. L'affinement au moyen des séries de Fourier a été mené rapidement et avec suffisamment de précision, en réalisant des projections de densité électronique uniquement sur les deux plans (001) et (100).

La projection de Patterson sur le plan (001) montre que tous les atomes se trouvent répartis aux niveaux $x = \pm 1/8$ et $x = \pm 3/8$. L'examen simultané des deux projections de Patterson prouve que des atomes de plomb sont superposés deux à deux parallèlement à $\vec{ox}$, à des distances $\Delta x = 1/2\,|\vec{a}|$. Nous avons cherché à localiser ces atomes de plomb sur la projection (100). L'observation des pics de Harker, situés en $y = 1/2$, et la considération des pics les plus forts de la projection de Patterson (100), ont permis de trouver six positions indépendantes correspondant chacune à la projection de deux atomes de plomb superposés. Ainsi 12 atomes de plomb indépendants sont placés, soit 24 atomes dans la maille élémentaire.

	x	y	z
Pb (1)	1/8	0,0520	0,582
Pb (2)	1/8	0,0848	0,090
Pb (3)	— 1/8	— 0,0520	— 0,582
Pb (4)	— 1/8	— 0,0848	— 0,090
Pb (5)	3/8	0,2320	— 0,476
Pb (6)	— 3/8	— 0,2320	0,476

En projetant cette structure de départ sur le plan (100), et en joignant les positions obtenues, on obtient un pavage composé de deux sortes

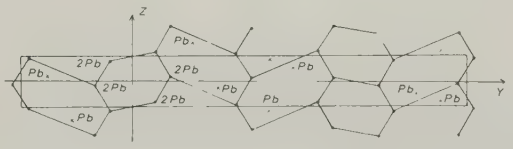

FIG. 9. — Rathite II : positions des atomes de plomb, déduites de l'étude de la projection de Patterson (100).

Les atomes de plomb superposés deux à deux selon [100] se projettent aux sommets des différents hexagones.

d'hexagones ainsi que l'indique la figure 9. Les grands hexagones sont presque identiques à ceux observés pour la rathite I. Par comparaison avec ce minéral, trois atomes de plomb ont été placés approximativement à l'intérieur de chacun des quatre grands hexagones contenus dans la maille élémentaire. Les positions de huit de ces atomes ont été précisées par l'examen des deux projections de Patterson.

C'est donc une structure avec 32 atomes de plomb dans la maille élémentaire (16 atomes de plomb indépendants), qui sera essayée en première hypothèse. Nous serons amenés, dans la suite de l'étude, à localiser quatre autres atomes de plomb.

2) Étude de la baumhauérite.

Nous devons déduire la formule chimique de l'étude structurale. Ce travail a été facilité par le fait que toutes les projections de cette structure sont centrées, le groupe étant P $\bar{1}$.

Nous avons examiné la fonction de Patterson sur les projections (010), (001) et sur deux projections généralisées construites l'une à partir des réflexions $h1l$ et $h\bar{1}l$, et l'autre à partir des réflexions $h2l$ et $h\bar{2}l$. Cinq atomes de plomb

indépendants ont été localisés ; quatre d'entre eux sont superposés deux à deux parallèlement à *oy*.

	x	*y*	*z*
Pb (1)	0,2340	0,125	— 0,192
Pb (2)	0,2340	0,625	— 0,192
Pb (3)	0,3415	0,125	+ 0,347
Pb (4)	0,3415	0,625	+ 0,347
Pb (5)	0,0845	0,125	+ 0,094

L'existence du centre de symétrie est confirmée (au moins pour les atomes lourds), par la répartition des pics sur les diagrammes de Patterson.

L'ensemble des atomes se trouve aux niveaux $x = \pm 1/8, \pm 3/8$.

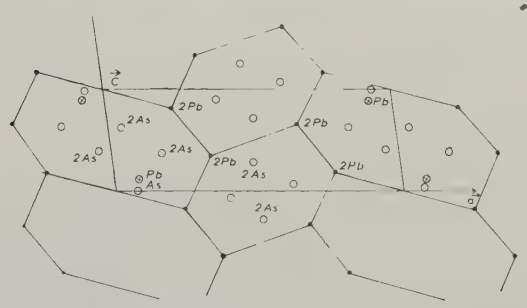

Fig. 10. — Baumhauérite : projection des atomes lourds sur le plan (010).

La figure 10 montre la projection des atomes lourds de la structure sur le plan (010). Les grands hexagones sont identiques à ceux observés pour la rathite III ; ils sont reliés par de petits hexagones déjà observés pour la rathite II.

C. — ÉTUDE DES PROJECTIONS DE DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

I. — Structure de la baumhauérite.

a) **Détermination des signes des facteurs de structure.**

Tous les atomes de plomb ayant été localisés d'après les diagrammes de Patterson, nous avons pu utiliser la méthode de l'atome lourd pour déterminer les signes des facteurs de structure les plus forts : nous avons calculé la contribution F_{Pb} des atomes de plomb à chacun des facteurs de structure, et nous avons attribué à chaque F_{obs} (*hkl*) le signe de F_{Pb} (*hkl*) chaque fois que F_{Pb} (*khl*) et F_{obs} (*hkl*) étaient tous deux suffisamment importants.

b) **Étude des projections de densité électronique.**

Nous avons projeté la densité électronique successivement sur les plans (001) et (010). Ces projections ont été obtenues sous forme de photosommes.

Une première série de développements optiques de Fourier a été réalisée en introduisant les facteurs de structure observés correspondants dont nous avions déterminé les signes, chaque terme étant affecté d'un coefficient thermique fictif destiné à atténuer l'effet de diffraction dû à la limitation de l'espace réciproque, (Le coefficient employé est $K = 3,2$ pour la radiation $K\alpha$ du cuivre.) Des pics de densité électronique apparaissent sur les clichés en dehors des positions assignées aux atomes de plomb ; certains révèlent la présence d'atomes d'arsenic, alors que d'autres sont des pics parasites qui doivent leur existence au nombre restreint de facteurs de structure employés pour effectuer les sommations. Nous avons relevé les positions des pics ayant même coordonnée *x* sur chacune des deux projections (001) et (010) : nous les avons attribuées aux atomes d'arsenic. Les signes des facteurs de structure ont été redéterminés en tenant compte de l'ensemble des positions atomiques déjà trouvées. Deux nouvelles photosommes ont été faites, en utilisant cette fois pour chacune d'elles, les 2/3 des facteurs de structure observés d'indices respectifs *hko* ou *hol*. Nous en avons déduit les coordonnées approchées de tous les atomes d'arsenic. Nous avons fait alterner calculs de facteurs de structure, projections de Fourier et pointage des centres atomiques, jusqu'à ce que les signes des facteurs de structure forts et moyens employés pour réaliser les photosommes ne changent plus. Les pics correspondant aux atomes d'arsenic sont alors bien résolus et ont apparemment des hauteurs égales.

La difficulté consiste à déterminer les emplacements des atomes de soufre : il est impossible de les reconnaître parmi les pics parasites qui subsistent sur les clichés. En effet, les positions des atomes de plomb ne sont pas connues avec suffisamment de précision pour qu'il soit possible de fixer avec certitude les signes de certains facteurs moyens correspondant à des

taches lointaines. La non-participation de ces facteurs aux sommations entraîne un défaut d'information et introduit des effets de limitation de série suffisants pour masquer les pics de densité électronique faible correspondant à la projection des atomes de soufre. Il nous faut donc préciser dès maintenant les emplacements des centres atomiques des atomes lourds.

Nous avons utilisé pour cela les séries-différences et les séries-dérivées.

c) Étude des projections de séries-différences et de séries-dérivées.

L'obtention des diagrammes de séries-différences nécessite une connaissance précise des valeurs (F_{obs}-F_{cal}) ; pour être comparés, les facteurs de structure observés et calculés doivent être à la même échelle : nous devons donc déterminer les valeurs exactes du facteur d'échelle absolue et du coefficient de température. Les nombre approchés trouvés par la méthode de Wilson ne suffisent plus : ils doivent être corrigés. Si nous connaissions approximativement les positions de tous les atomes de la maille, nous pourrions réaliser un premier ajustement en identifiant les sommes $\sum |F_{obs}|$ et $\sum |F_{cal}|$. Mais nous devons recourir directement à une autre méthode puisque nous n'avons aucun renseignement sur les positions des atomes légers.

L'ajustement des échelles a dû être réalisé graduellement en utilisant les séries-différences elles-mêmes. En effet : réalisons la transformée de Fourier de l'ensemble des valeurs [F_{obs}(*hol*)-F_{Pb}(*hol*)], F_{Pb}(*hol*) désignant la contribution calculée de tous les atomes de plomb de la maille au facteur *hol*. Trois cas peuvent se produire :

1. — Les valeurs observées sont trop faibles par rapport aux valeurs calculées : tous les atomes de plomb réapparaissent avec un défaut de densité (en blanc sur le cliché).

2. — Les valeurs observées sont trop élevées par rapport aux valeurs calculées : tous les atomes de plomb réapparaissent avec un excédent de densité (en noir sur la photographie).

3. — Les échelles sont bien ajustées : les atomes de plomb disparaissent complètement (les positions qu'ils occupaient sont d'un gris uniforme sur le cliché).

Par cette méthode, une erreur de l'ordre de 10 % sur le facteur d'échelle absolue est aisément décelable ; par contre, les défauts dus à une erreur inférieure à 5 % sur le facteur d'échelle sont en général masqués par d'autres anomalies, introduites du fait des positions inexactes des atomes de plomb.

Nous avons projeté une première série-différence sur le plan (010) en introduisant uniquement les facteurs de structure observés F_{obs} (*hol*) dont nous connaissions les signes avec certitude, desquels nous avons retranché la contribution calculée correspondante F_{Pb} (*hol*) de tous les atomes de plomb de la maille élémentaire.

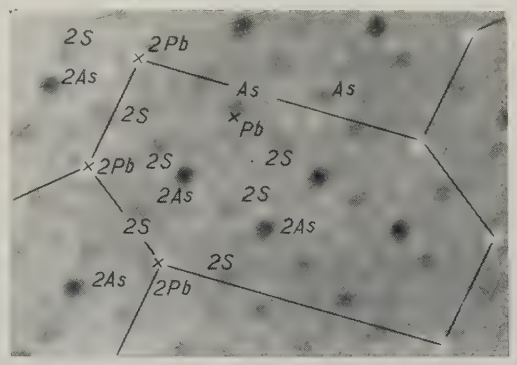

Fig. 11. — Baumhauérite : projection d'une série-différence sur le plan (010). Les contributions calculées de tous les atomes de plomb de la maille ont été soustraites ; les emplacements des atomes enlevés sont indiqués par une croix sur la photosomme ; les atomes d'arsenic apparaissent, en noir, bien résolus.

Les emplacements précédemment occupés par des atomes de plomb sont apparus en blanc sur la photosomme. Un premier ajustement d'échelle a été réalisé en augmentant les valeurs observées de 10 %.

Une seconde série-différence a été projetée sur ce même plan (010). Nous avons opéré de la façon suivante :

— Les termes employés dans la précédente série-différence ont été corrigés en tenant compte de la rectification des valeurs observées.

— Des termes supplémentaires ont été introduits : ils correspondent à des réflexions *hol* inobservables ou peu intenses. En effet, il existe des facteurs F_{obs} (*hol*) très faibles ou faibles, pour lesquels la contribution F_{Pb} (*hol*) du plomb est forte ou moyenne : la contribution des autres atomes, ($F_{As} + F_S$), est importante et de signe opposé à F_{Pb}. Pour chacune de ces réflexions, nous avons écrit en première approximation : [F_{obs} (*hol*) — F_{Pb} (*hol*)] = — F_{Pb} (*hol*).

La figure II montre la photosomme obtenue.

L'examen d'une fonction-différence comporte quatre points essentiels :

1. — *Étude des défauts au niveau des atomes soustraits.*

Lorsque la position qui a été assignée à l'un des atomes soustraits est légèrement inexacte, on observe au voisinage immédiat de la position correspondante un couple de pics blanc et noir.

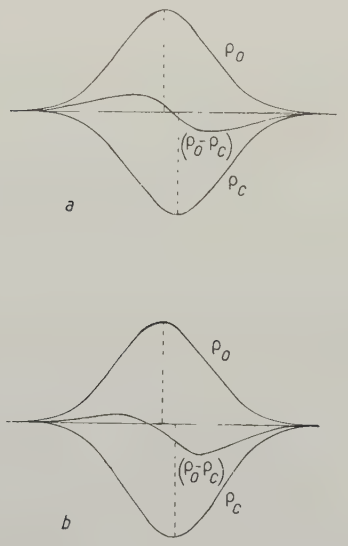

FIG. 12. — *a*) Aspect de la fonction $(\rho_{obs} - \rho_{cal})$ lorsque la position « supposée » du centre de l'atome diffère légèrement de la position réelle, et que les facteurs de structure observés et calculés sont rigoureusement à la même échelle.

b) Aspect de la fonction $(\rho_{obs} - \rho_{cal})$ lorsque la position « supposée » du centre atomique diffère légèrement de la position réelle, et que le facteur d'échelle absolue est incorrectement déterminé.

Le schéma 12 *a* explique ce phénomène ; dans le cas où les valeurs observées et calculées sont à la même échelle, la position réelle résultant des valeurs observées est symétrique de la position supposée par rapport à la ligne de séparation des pics blanc et noir. Dans un cas, comme celui qui nous occupe, où les échelles sont encore mal ajustées (les valeurs observées sont encore trop faibles par rapport aux valeurs calculées), les effets des deux sources d'erreurs interfèrent comme le montre le schéma 12 *b*. La ligne de séparation des pics blanc et noir se projette loin de la position supposée de l'atome soustrait. On ne peut pas déterminer systématiquement la position réelle de l'atome : on peut seulement déplacer légèrement cet atome le long de la ligne joignant la position supposée au centre du pic noir.

Nous avons réajusté l'échelle en augmentant de 5 % l'ensemble des F_{obs}, et nous avons modifié légèrement les coordonnées des atomes soustraits, ce qui nous a conduit à corriger l'ensemble des contributions F_{Pb}.

2. — *Détermination plus précise des positions des atomes d'arsenic.*

Les atomes d'arsenic apparaissent avec plus de netteté sur ce cliché. Un nouveau pointage des centres atomiques conduit à des coordonnées légèrement différentes.

3. — *Relevé des emplacements approximatifs des atomes de soufre.*

Les atomes de soufre sont aisément repérables sur cette photosomme ; ils sont cependant assez mal résolus, et la détermination des centres atomiques est très imprécise. Ceci nous permet cependant d'effectuer un nouveau calcul de facteurs de structure en tenant compte, cette fois-ci, de toutes les positions atomiques. Nous pouvons ainsi fixer le signe d'un certain nombre de facteurs de structure observés qui n'avaient pas encore pu être introduits dans les transformées de Fourier.

4. — *Étude du fond de la photosomme.*

Des pics de densité faible, distribués au hasard, constituent une carte d'erreurs. Nous avons convenu d'arrêter l'affinement de la structure par séries-différences, quand les défauts observés au niveau des atomes soustraits seraient du même ordre de grandeur que les défauts localisés sur le fond de la photosomme.

Afin de déterminer les positions exactes occupées par les atomes de plomb dans la structure, nous avons interprété systématiquement toute une série de fonctions-différences. L'étude a été conduite de la façon suivante :

Une première photosomme a été réalisée en soustrayant la contribution d'un seul atome de plomb à l'ensemble des facteurs F_{obs} (*hol*) de signes connus. Les coordonnées de cet atome ont été ajustées progressivement puis, lorsque la limite de la précision a été atteinte, un second atome de plomb a été enlevé, pour lequel nous avons opéré de façon absolument identique. Nous avons soustrait ainsi, successivement, tous les atomes de plomb de la maille. Les déplace-

ments des centres atomiques ont atteint 0,08 Å. Les atomes de plomb semblent alors localisés avec le maximum de précision possible.

Sur la dernière série-différence nous avons redéterminé les coordonnées des atomes d'arsenic, ainsi que celles des atomes de soufre qui paraissaient mieux résolus. Un nouveau calcul de facteurs de structure a été fait. Un signe a pu être attribué à quelques F_{obs} (hol) relativement faibles.

L'emploi des séries-dérivées nous a permis de fixer assez rapidement les coordonnées exactes des atomes d'arsenic.

Étude des séries-dérivées.

La densité électronique, projetée sur le plan (010), est donnée par l'expression :

$$\rho(x, z) = 1/S \left[\sum_h \sum_l F(hol) \cos 2\pi (hx + lz)\right]$$

La densité dérivée projetée sur ce même plan s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial x}(x, z) = 1/S \left[\sum_h \sum_l -hF(hol) \sin 2\pi (hx + lz)\right]$$

soit :

(1)

$$\frac{\partial \rho}{\partial x}(x, z) = 1/S \left[\sum_h \sum_l hF(hol) \cos 2\pi \left(hx + lz + \frac{\pi}{2}\right)\right]$$

et de même :

(2)

$$\frac{\partial \rho}{\partial z}(x, z) = 1/S \left[\sum_h \sum_l lF(hol) \cos 2\pi \left(hx + lz + \frac{\pi}{2}\right)\right]$$

La figure 13 montre la projection sur le plan (010) de la fonction $\frac{\partial \rho}{\partial z}(x, z)$. Cette fonction s'annule pour des valeurs précises de la coordonnée z, qui correspondent aux maxima de densité électronique.

Les coordonnées z des atomes de plomb, mesurées sur cette photosomme, correspondent exactement à celles déduites des séries-différences. Les coordonnées z de huit atomes d'arsenic ont été précisées à partir de ce cliché, cependant que les coordonnées x de ces mêmes atomes ont été déduites de l'étude de la fonction $\frac{\partial \rho}{\partial x}(x, z)$.

Nous avons vu, en effet, qu'il était difficile, sur une projection de densité électronique effectuée au moyen du photosommateur harmonique, de déterminer exactement les coordonnées des centres atomiques. Les projections de séries-dérivées permettent de pointer ces centres avec précision. Au voisinage d'une position atomique

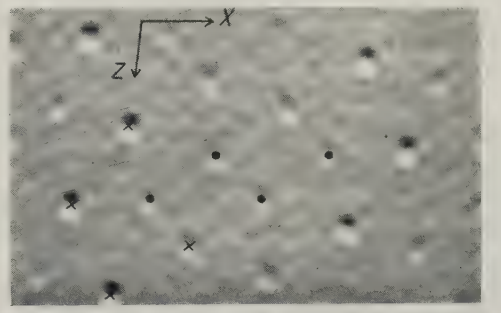

Fig. 13. — Baumhauérite : projection de la densité dérivée sur le plan (010). Les positions des atomes de plomb sont indiquées par une croix, et celles des atomes d'arsenic par un point.

la série-dérivée, nulle partout ailleurs, croît, passe par un maximum (centre du pic noir) puis décroît et s'annule pour une valeur z correspondant au maximum de densité électronique ; ensuite la fonction dérivée continue de décroître, passe par un minimum (centre du pic blanc), puis recommence à croître jusqu'à une valeur nulle. L'atome a donc même coordonnée z que la limite de séparation des pics blanc et noir.

Il nous reste à préciser la position du 9e atome d'arsenic dont la projection sur le plan (010) est masquée par celle d'un atome de plomb. Nous avons opéré par séries-différences, en soustrayant de l'ensemble des F_{obs} (hol), les contributions calculées de tous les atomes de plomb et des huit atomes d'arsenic dont les positions sont connues avec précision. Le dernier atome d'arsenic apparaît bien résolu. Une dernière série-différence a été effectuée en enlevant cet atome (fig. 14). Les fluctuations de densité observées au niveau des atomes soustraits sont du même ordre de grandeur que celles localisées dans les vides de la structure : nous pouvons admettre que tous les atomes soustraits sont placés avec le maximum de précision qu'il était possible d'atteindre avec nos mesures d'intensités diffractées.

Les 18 atomes de soufre apparaissent bien résolus sur cette dernière fonction-différence :

nous avons mesuré sur ce cliché leurs coordonnées définitives. L'aspect même de cette photosomme finale semble indiquer que nous n'avons pas fait d'erreur sur le nombre ni sur la nature des atomes que renferme la maille élémentaire.

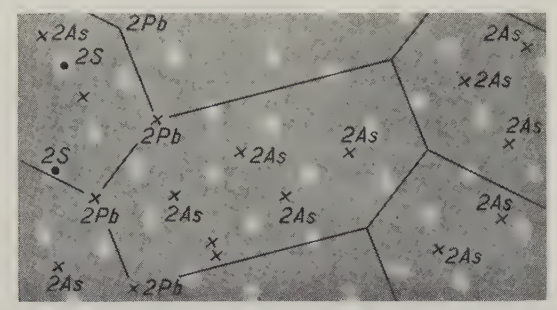

Fig. 14. — Baumhauérite : projection de la dernière série-différence sur le plan (010). Les atomes de plomb et d'arsenic ont été enlevés, après que leurs positions respectives aient été ajustées une à une ; les emplacements des atomes soustraits sont indiqués par des croix ; les hexagones joignent les positions des atomes de plomb 2 à 2 superposés selon la direction de projection. Tous les atomes de soufre apparaissent en blanc, sur cette photosomme : ils sont superposés 2 à 2 suivant [010].

Un dernier calcul de facteurs de structure a été fait, puis nous avons projeté la structure complète sur les plans (010) (fig. 15) et (001). Cette dernière projection a montré tous les atomes répartis uniquement aux niveaux $y = \pm 1/8, \pm 3/8$. comme le faisait prévoir la fonction de Patterson correspondante.

Le facteur de reliabilité a été calculé pour l'ensemble des facteurs de structure F_{hkl} :

$$R = \frac{\Sigma \big| |F_{obs}| - |F_{cal}| \big|}{\Sigma |F_{obs}|} = 0{,}20$$

Un tableau confrontant les valeurs observées et calculées d'un certain nombre de facteurs de structure est donné à la fin de ce chapitre.

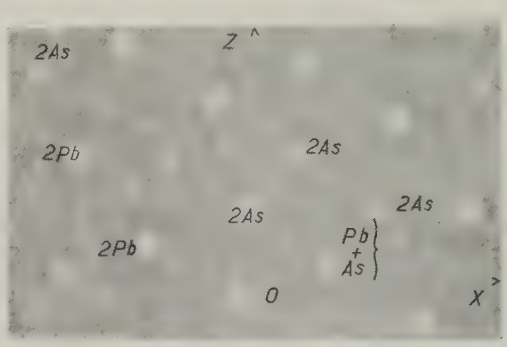

Fig. 15. — Baumhauérite : projection de la densité électronique sur le plan (010) ; les atomes apparaissent, en blanc, sur la photosomme.

2. — Étude de la rathite I.

a) Détermination du nombre et des positions approximatives des atomes d'arsenic.

Nous avons examiné simultanément les projections de densité électronique sur les plans (100) et (001) ; aucune de ces projections ne possède de centre de symétrie. Les atomes d'arsenic ont été placés progressivement, à partir des projections de Fourier construites initialement en attribuant aux facteurs de structure les plus importants la phase calculée en tenant compte des positions des sept atomes de plomb. Les photosommes s'améliorent beaucoup plus

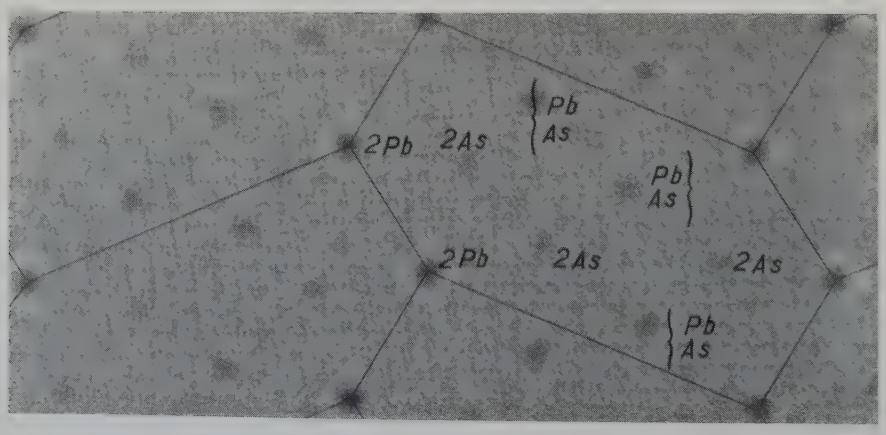

Fig. 16. — Rathite I : projection de la densité électronique sur le plan (100).

lentement que dans le cas de la baumhauérite où les phases ne pouvaient prendre que des valeurs 0 et π, et où par conséquent, un certain nombre d'entre elles se trouvaient dès le début définitivement fixées. Dans le cas présent, les phases de tous les facteurs de structure introduits varient au fur et à mesure des progrès réalisés, et ne prennent jamais que des valeurs approchées.

Neuf atomes d'arsenic ont pu être localisés sur chacune des deux projections, mais il n'est pas possible de distinguer les atomes de soufre parmi les pics parasites qui brouillent le fond des photosommes.

L'étude de la projection (001) a permis de fixer avec assez de précision les coordonnées y des atomes de plomb et d'arsenic ; les coordonnées x, très proches des valeurs $\pm$ 1/8, $\pm$ 3/8, sont plus imprécises.

La figure 16 montre la projection obtenue sur le plan (100). Les projections de trois atomes de plomb dissimulent celles de trois atomes d'arsenic dont les coordonnées z n'ont pu être déterminées que de façon très approchée. Les six autres atomes d'arsenic sont superposés deux à deux parallèlement à la direction de projection [100] ; la distance séparant deux atomes superposés est voisine de $\frac{|\vec{a}|}{2}$.

b) Détermination des positions précises des atomes lourds.

L'étude des projections de séries-différences sur les plans (100) et (001) s'est révélée inefficace. Cet échec semble dû aux erreurs commises sur les valeurs des phases attribuées aux facteurs de structure utilisés. Nous avons entrepris une étude à trois dimensions ayant pour but de préciser, tout d'abord, les coordonnées y et z des atomes lourds.

Nous avons effectué des projections partielles de la structure parallèlement à la direction [100], entre des niveaux $x = x_1$ et $x = x_2$.

La densité électronique est telle que :

$$\rho(x, z) = \int_{x_1}^{x_2} \rho(x, y, z)\, a\, dx$$

$$= \frac{1}{S} \sum\sum\sum \frac{F(hkl)}{\pi h} \sin \pi h (x_2 - x_1) \cos 2\pi \left\{ ky + lz + h \frac{x_2 + x_1}{2} - \alpha(hkl) \right\}$$

Nous avons fait deux projections ; l'une entre les niveaux $x_1 = 0$ et $x_2 = 1/2$, et l'autre entre les niveaux $x_1 = 1/2$ et $x_2 = 1$, de façon à éliminer toute superposition d'atomes.

Deux atomes de plomb et trois atomes d'arsenic apparaissent sur chaque projection avec des coordonnées y et z qui se correspondent exactement : les superpositions observées parallèlement à ox pour des atomes de même nature chimique sont donc rigoureuses. Les six autres atomes lourds (3 Pb et 3 As) sont bien résolus sur ces deux projections et peuvent être localisés avec précision .

Une nouvelle détermination des phases des facteurs de structure a été effectuée à partir de ces coordonnées plus précises. Nous avons alors projeté la structure complète sur le plan (001), ce qui a permis de préciser les coordonnées x des atomes d'arsenic qui diffèrent légèrement des valeurs $\pm$ 1/8 ou $\pm$ 3/8.

a) Détermination du nombre et des positions des atomes de soufre.

La densité électronique a été projetée parallèlement à [100], entre les niveaux $x_1 = 0$ et $x_2 = 1/2$, en affectant aux facteurs de structure observés les phases nouvellement calculées ; quelques atomes de soufre ont pu être placés approximativement. Nous avons fait alterner calculs de phases de facteurs de structure et projections de densité électronique jusqu'à ce que les atomes de soufre paraissent bien résolus. Les coordonnées y et z de vingt atomes de soufre ont été déterminées sur la cinquième et dernière projection. Les coordonnées x de ces atomes ont été mesurées sur une projection de densité électronique (001). Nous avons remarqué sur le fond de ces photosommes des fluctuations de densité électronique assez importantes ; les atomes légers sont localisés avec une précision inférieure à celle qui a été obtenue lors de l'étude de la baumhauérite.

Le facteur de reliabilité est de 0,23 pour l'ensemble des facteurs de structure F_{hkl}. Il semble difficile d'obtenir des résultats plus précis pour

l'étude d'une structure non centrosymétrique et composée d'atomes de poids atomiques très différents, étant donné le grand nombre d'atomes que renferme la maille élémentaire (72 atomes dont 36 indépendants), et les erreurs commises lors de l'estimation des intensités. La plus importante de ces erreurs provient de la détermination inexacte du facteur d'échelle reliant les intensités des strates intenses aux intensités des strates faibles du réseau réciproque.

3. — Structure de la rathite III.

a) Projection de la densité électronique sur le plan (001).

Le groupe spatial faisait prévoir une projection non centrée. Cependant les atomes de plomb, dont les positions ont été déduites de l'étude de la fonction de Patterson, forment dans l'espace deux groupements atomiques centrosymétriques qui se correspondent par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal. Les centres de ces groupements se projettent sur le plan (001) à égale distance des axes binaires hélicoïdaux. Aussi, seules les valeurs 0 ou π ont été attribuées aux phases des facteurs de structure les plus importants, calculées en tenant compte des seules contributions des atomes de plomb, et utilisées pour la première projection de Fourier.

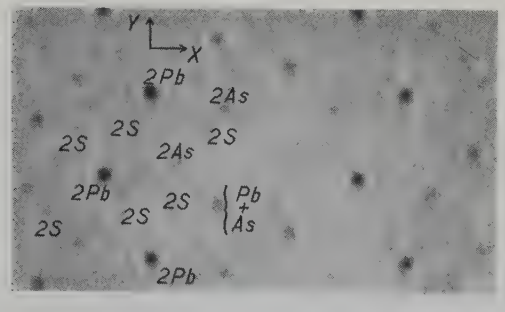

Fig. 17. — Rathite III : projection de Fourier (001).

Quatre déterminations de signes alternant avec des projections de Fourier ont permis de localiser les atomes d'arsenic. La figure 17 montre la dernière de ces projections : huit atomes d'arsenic superposés deux à deux parallèlement à la direction de projection sont bien résolus ; les deux autres atomes d'arsenic sont masqués en projection par deux atomes de plomb ; les atomes de soufre apparaissent déjà sur cette photosomme, quoique assez mal résolus.

La forme arrondie des pics correspondant à la projection des atomes d'arsenic superposés prouve d'une part que cette superposition est rigoureuse, et d'autre part que ces atomes d'arsenic constituent avec les atomes de plomb des groupements centrosymétriques. En effet, si deux atomes n'admettaient pas le centre comme élément de symétrie, la projection de chacun d'eux apparaîtrait sous forme d'une ellipse allongée, centrée sur la position moyenne attribuée à l'atome, et dont le grand axe joindrait la position réelle de cet atome au symétrique, par rapport au centre, de la position réelle du second atome.

b) Projections de séries-différences sur le plan (001).

Une première série de fonctions-différences nous a permis d'améliorer les positions des atomes de plomb. La figure 18 montre la dernière photosomme de cette série : les atomes de soufre apparaissent nettement, mais on ne peut affirmer s'ils sont ou non rigoureusement superposés le long de $\vec{c}$.

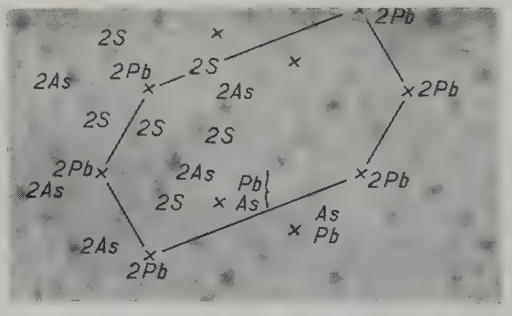

Fig. 18. — Rathite III : série-différence projetée sur le plan (001). Tous les atomes de plomb de la maille ont été enlevés. Une croix indique la position de chaque atome soustrait.

Nous avons interprété une seconde série de fonctions ($F_{obs} - F_{cal}$) qui nous a permis de préciser une à une les positions des atomes d'arsenic. Tous les atomes de soufre sont bien résolus sur le dernier cliché (fig. 19). Leur superposition le long de $\vec{c}$ n'est cependant pas rigoureuse.

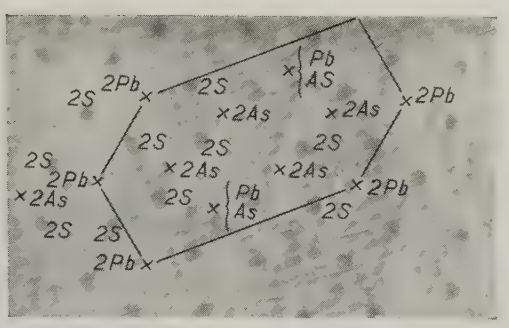

Fig. 19. — Rathite III : dernière série-différence ; les atomes de plomb et d'arsenic ont été enlevés ; tous les atomes de soufre apparaissent en noir.

c) Projections de densité électronique sur le plan (010).

Nous savons que tous les atomes ont des coordonnées z voisines des valeurs $\pm 1/8$, $\pm 3/8$. Les projections effectuées sur ce plan nous permettent d'affirmer que les atomes de plomb et les atomes d'arsenic sont situés exactement sur ces niveaux. Par contre, quelques atomes de soufre paraissent légèrement décalés ; mais il n'est pas possible d'apprécier exactement la valeur de ces déplacements. Les séries-différences projetées sur ce plan n'ont pas permis de préciser les résultats ; nous sommes dans un cas particulièrement défavorable : les superpositions le long de $\vec{c}$ rendent les facteurs de structure *hol* très faibles pour les valeurs impaires de l ; or, ces facteurs jouent un grand rôle dans la localisation des atomes de soufre qui, eux, ne sont pas superposés exactement. Une partie de ces facteurs faibles n'ont pas pu être introduits dans les sommations, les signes n'étant pas connus avec certitude ; d'où un défaut d'information ; et les quelques facteurs introduits dont nous connaissions les signes avaient des valeurs absolues très erronées.

Le facteur de reliabilité a été calculé pour l'ensemble des facteurs de structure :

$$R = \frac{\sum \big| |F_{obs}| - |F_{cal}| \big|}{\sum |F_{obs}|} = 0{,}23.$$

4. — Structure de la rathite II.

a) Détermination du nombre d'atomes de plomb et d'atomes d'arsenic contenus dans la maille élémentaire.

L'étude des diagrammes de Patterson nous a fait connaître les positions de 16 atomes de plomb indépendants. Les projections de densité électronique effectuées sur les plans (100) et (001) ont permis de préciser les coordonnées de ces 16 atomes, et de localiser approximativement, dans la maille élémentaire, 28 autres atomes indépendants que nous pensions être des atomes d'arsenic. Nous avons fait alterner quatre calculs de facteurs de structure et quatre projections de Fourier : 26 atomes d'arsenic paraissent alors bien résolus et apparemment de hauteurs égales ; cependant, deux pics que nous supposions devoir appartenir à des atomes d'arsenic apparaissent, sur chacune des deux projections, avec une intensité nettement supérieure à celle des pics arsenic ; ils sont de plus assez mal résolus. Nous avons corrigé légèrement les coordonnées de ces pics dans le sens indiqué par les clichés, et nous les avons attribuées à des atomes de plomb (ce sont les atomes Pb(9) et Pb(18)). Les photosommes effectuées d'après cette hypothèse sont notablement améliorées.

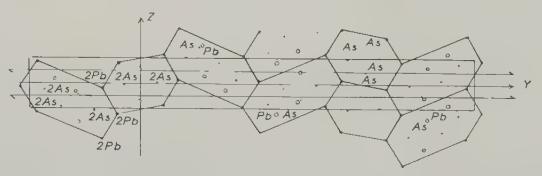

Fig. 20. — Rathite II : projection des atomes lourds de la structure sur le plan (100).

Dès lors, nous pouvons conclure que la maille de la rathite II contient 18 atomes de plomb et 26 atomes d'arsenic indépendants. D'autre part, nous remarquons que ces atomes forment, dans l'espace, un ensemble centrosymétrique. Ainsi, la structure de la rathite II apparaît composée de deux groupements atomiques possédant chacun un centre de symétrie, et qui se correspondent par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal (fig. 20).

b) Détermination du nombre et des positions approximatives des atomes de soufre.

Les atomes de soufre ne sont pas décelables sur les projections effectuées précédemment.

Nous avons élaboré une première hypothèse en nous inspirant des résultats obtenus pour les autres structures. Nous avons calculé les facteurs de structure correspondants, et nous avons projeté la densité électronique sur le plan (100). Les 56 atomes de soufre sont apparus, légère-

ment déplacés par rapport à notre hypothèse, et assez mal résolus. Nous avons pointé les centres atomiques ; un nouveau calcul de facteurs de structure nous a conduit à un facteur de reliabilité R = 0,24 pour l'ensemble des facteurs d'indices *okl* et *hko*.

Étant donné le grand nombre d'atomes que renferme la maille élémentaire, et les erreurs commises sur l'évaluation des intensités, nous ne pensons pas qu'il soit possible d'améliorer ce résultat en travaillant uniquement à deux dimensions.

IV. — DESCRIPTION DES STRUCTURES

A. — ÉTUDE DE LA BAUMHAUÉRITE : $Pb_5As_9S_{18}$

a) Coordonnées atomiques.

Les paramètres atomiques, exprimés en fraction de maille, sont consignés dans le tableau II.

Tableau II.

	x	*y*	*z*
Pb_1	0,2340	0,125	— 0,192
Pb_2	0,2340	0,625	— 0,192
Pb_3	0,3415	0,125	+ 0,347
Pb_4	0,3415	0,625	+ 0,347
Pb_5	0,0845	0,125	+ 0,094
As_1	0,3920	0,375	— 0,075
As_2	0,3920	0,875	— 0,075
As_3	0,1780	0,375	+ 0,370
As_4	0,1780	0,875	+ 0,370
As_5	0,0505	0,375	— 0,375
As_6	0,0505	0,875	— 0,375
As_7	0,0750	0,625	+ 0,030
As_8	0,4930	0,875	+ 0,291
As_9	0,4930	0,375	+ 0,291
S_1	0,310	0,375	+ 0,075
S_2	0,310	0,875	+ 0,075
S_3	0,008	0,375	+ 0,210
S_4	0,008	0,875	+ 0,210
S_5	0,216	0,125	+ 0,224
S_6	0,126	0,625	+ 0,224
S_7	0,360	0,125	+ 0,760
S_8	0,360	0,625	+ 0,760
S_9	0,261	0,375	— 0,455
S_{10}	0,261	0,875	— 0,455
S_{11}	0,101	0,125	+ 0,515
S_{12}	0,101	0,625	+ 0,515
S_{13}	0,122	0,375	+ 0,880
S_{14}	0,122	0,875	+ 0,880
S_{15}	0,442	0,125	+ 0,157
S_{16}	0,442	0,625	+ 0,157
S_{17}	0,434	0,375	+ 0,505
S_{18}	0,434	0,877	+ 0,505

La figure 21 montre les projections des positions atomiques sur le plan (010).

Nous avons évalué la précision obtenue sur les positions des divers atomes d'après les résultats des séries-différences. Nous pouvons admettre que l'erreur maximum possible sur les positions des atomes de plomb est $\Delta_{Pb} = 0{,}02$ Å ; les erreurs sur les emplacements des autres atomes sont respectivement :

$$\Delta_{As} \leqslant 0{,}04 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Delta_S \leqslant 0{,}08 \text{ Å}.$$

b) Distances interatomiques.

Il n'existe dans la structure aucune liaison Pb-As, puisque la plus courte distance entre un atome de plomb et un atome d'arsenic est 3,80 Å.

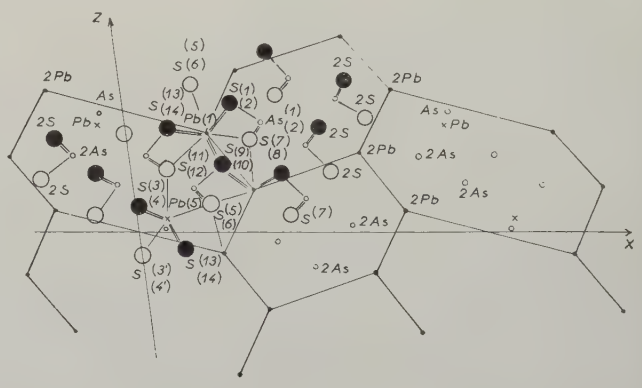

Fig. 21. — Baumhauérite : projection de la structure sur le plan (010) ; les nombres marqués entre parenthèses sont les numéros d'ordre des différents atomes. Les projections des liaisons Pb-S et As-S sont indiquées sur ce schéma.

La structure comprend cinq atomes de plomb indépendants du point de vue cristallographique. Cependant, quatre d'entre eux, deux à deux superposés le long de l'axe $\vec{b}$ (les atomes Pb(1), Pb(2), Pb(3) et Pb(4)), sont équivalents du point de vue chimique. Sur la figure 21, ces atomes de plomb deux à deux superposés parallèlement à la direction de projection à des distances $\frac{|\vec{b}|}{2}$, et chimiquement équivalents, sont situés aux sommets des différents hexagones ; ils présentent tous le même entourage d'atomes de soufre ; cet entourage, pour l'atome Pb(1) par exemple, est constitué par six atomes [S(1), S(2), S(9), S(10), S(13), S(14)], disposés aux sommets d'un prisme droit à bases triangulaires, et trois autres

atomes [S(5), S(7), S(11)] placés dans le plan diamétral de ce prisme.

Les distances observées sont consignées dans le tableau III.

Nous constatons que l'atome de plomb se trouve solidement lié à trois premiers voisins [les atomes S(9), S(10) et S(7)] ; il échange des liaisons plus faibles avec cinq seconds voisins [S(1), S(2), S(13), S(14), S(5)]. La distance Pb(1) — S(11) semble trop grande pour qu'on puisse encore parler, dans ce cas, de liaison chimique.

L'atome Pb(5) a un comportement chimique nettement différent de celui des autres atomes de plomb ; il se trouve presque superposé à un atome d'arsenic As(7), situé à une distance voisine de $\frac{|\vec{b}|}{2}$. Cet atome de plomb est entouré de sept atomes de soufre.

Les distances observées sont consignées dans le tableau IV.

Tableau III.

Pb (1) — S (13)	=	Pb (1) — S (14)	=	3,39	Å
Pb (1) — S (9)	=	Pb (1) — S (10)	=	3,05	Å
Pb (1) — S (1)	=	Pb (1) — S (2)	=	3,28	Å
Pb (1) — S (5)			=	3,34	Å
Pb (1) — S (11)			=	3,56	Å
Pb (1) — S (7)			=	2,95	Å

Tableau IV.

Pb (5) — S (3)	=	Pb (5) — S (4)	=	2,93	Å
Pb (5) — S (13)	=	Pb (5) — S (14)	=	2,88	Å
Pb (5) — S (4')			=	2,98	Å
Pb (5) — S (5)			=	3,00	Å
Pb (5) — S (11)			=	3,22	Å

Tableau V.

As (3) — S (5)	=	As (3) — S (6)	=	2,58	Å
As (2) — S (9)			=	2,19	Å
As (1) — S (7)	=	As (1) — S (8)	=	2,52	Å
As (1) — S (1)			=	2,33	Å

Nous constatons que l'atome Pb(5) échange des liaisons presque équivalentes avec six premiers voisins [S(3), S(4), S(13), S(14), S(4') et S(5)], situées aux sommet d'un octaèdre déformé ; les distances correspondantes sont comprises entre 2,93 et 3,00 Å : elles sont comparables à celles existant dans la galène (2,99 Å). La liaison Pb(5)-S(11) est plus faible.

Chaque atome d'arsenic se trouve au sommet d'une pyramide triangulaire dont la base est formée de trois atomes de soufre. Les longueurs des liaisons As — S ainsi que les angles des liaisons S — As — S sont comparables à ceux observés dans l'orpiment.

Les distances As — S observées sont consignées dans le tableau V.

On remarque, dans cette structure, des chaînes infinies (As — S_2) parallèles à l'axe $\vec{b}$ dont la direction coïncide avec celle des stries du minéral. Le long d'une même chaîne, les atomes de même nature chimique se trouvent superposés à des distances égales à $\frac{|\vec{b}|}{2}$.

La structure comprend quatre chaînes (As — S_2) cristallographiquement indépendantes.

On distingue, dans une chaîne donnée, deux sortes d'atomes de soufre jouant des rôles chimiques nettement différents ; ce sont :

1. — Les atomes de soufre *liés chacun à deux atomes d'arsenic* et qui assurent la continuité de la chaîne ; prenons comme exemples les atomes S(7) et S(8) qui participent aux liaisons :

$$\text{As(1)} — \text{S(7)} — \text{As(2)} — \text{S(8)}$$

2. — Les atomes de soufre *liés chacun à un seul atome d'arsenic*, et qui forment avec cet atome une liaison très forte ; c'est le cas, par exemple, de l'atome S(1) situé à la même cote y que As(1) à une distance As(1) — S(1) = 2,33 Å. Ces atomes de soufre supportent une charge négative ; et les différentes chaînes se disposent, dans la structure, de façon telle que ces atomes de soufre se rassemblent trois par trois, dans des plans parallèles à (010) et distants de $\frac{1}{2}\,b$, et forment ainsi des cavités prismatiques à section triangulaire où viennent se loger les atomes de plomb deux à deux superposés le long de $\vec{b}$, tels que Pb(1) et Pb(2).

Ainsi la structure se trouve formée de rangées d'atomes de plomb entourées chacune de trois chaînes (As — S_2) (fig. 21).

Entre les chaînes (As — S_2) on remarque des chaînes de type mixte : (— S — As(7) — S — Pb(5) — S —). Une telle disposition dérive d'un arrangement (As — S_2) dans lequel un atome d'arsenic sur deux est remplacé par un atome de plomb ; il en résulte une légère déformation de la chaîne, et l'atome de plomb se place au centre de gravité d'un octaèdre déformé constitué par les six atomes de soufre les plus proches.

Nous avons remarqué, par ailleurs, que cette structure possède une pseudo-symétrie particulière, ce qui explique les angles α et γ égaux à 90°. Considérons d'une part, une demi-maille

construite sur les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b'} = \vec{b}/2$, $\vec{c}$, et contenant tous les atomes situés en $y = 0{,}125$ et en $y = 0{,}875$; son contenu est : $Pb_6As_8S_{18}$. Considérons d'autre part, la seconde demi-maille superposée à celle-ci, et contenant tous les atomes situés en $y = 0{,}375$ et en $y = 0{,}625$; son contenu est : $Pb_4As_{10}S_{18}$. Chacune de ces deux demi-mailles, prise séparément, possède alors une symétrie monoclinique, avec un axe binaire hélicoïdal parallèle à $\vec{b'}$ et passant par le centre de symétrie, et un miroir de type m perpendiculaire à cet axe. La structure réelle résulte de la superposition, le long de l'axe $\vec{b}$, de ces deux demi-mailles. La maille résultante est triclinique puisque aucun élément de symétrie, ni auxune translation, ne permet de passer d'une demi-maille à l'autre, la composition de chaque demi-maille étant différente. Seuls peuvent subsister les centres de symétrie.

B. — ÉTUDE DES RATHITES

a) Coordonnées atomiques.

1. — Rathite I : $Pb_7As_9S_{20}$.

Tous les atomes sont en position 2 (*a*) des tables internationales : x, y, z ; $\bar{x}$, $1/2 + y$, $\bar{z}$.

Les coordonnées atomiques, exprimées en fractions de maille, sont consignées dans le tableau VI.

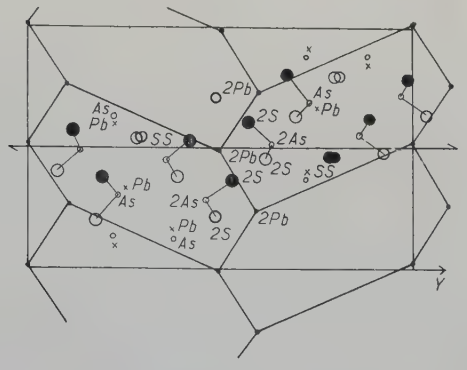

Fig. 22. — Rathite I : projection de la structure sur le plan (100).

La figure 22 montre la projection de cette structure sur le plan (100).

Tableau VI.

	x	y	z
Pb (1)	0,875	0,000	0,026
Pb (2)	0,375	0,000	0,026
Pb (3)	0,875	0,098	0,526
Pb (4)	0,375	0,098	0,526
Pb (5)	0,875	0,228	0,196
Pb (6)	0,875	0,867	0,700
Pb (7)	0,625	0,253	0,647
As (1)	0,125	0,139	0,958
As (2)	0,625	0,139	0,958
As (3)	0,875	0,457	0,540
As (4)	0,375	0,457	0,540
As (5)	0,375	0,361	0,875
As (6)	0,875	0,361	0,875
As (7)	0,380	0,225	0,237
As (8)	0,625	0,352	0,250
As (9)	0,120	0,233	0,620
S (1)	0,125	0,022	0,270
S (2)	0,125	0,071	0,775
S (3)	0,875	0,116	0,107
S (4)	0,125	0,174	0,398
S (5)	0,880	0,191	0,746
S (6)	0,375	0,297	0,430
S (7)	0,830	0,312	0,430
S (8)	0,625	0,266	0,020
S (9)	0,125	0,274	0,020
S (10)	0,875	0,423	0,060
S (11)	0,125	0,482	0,395
S (12)	0,125	0,398	0,758
S (13)	0,625	0,408	0,758
S (14)	0,625	0,022	0,270
S (15)	0,625	0,073	0,775
S (16)	0,360	0,116	0,107
S (17)	0,625	0,174	0,398
S (18)	0,375	0,191	0,746
S (19)	0,375	0,423	0,060
S (20)	0,625	0,482	0,395

2. — Rathite II : $Pb_9As_{13}S_{28}$.

La structure de la rathite II apparaît composée de deux groupements atomiques possédant chacun un centre de symétrie, et qui se correspondent par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal. Le tableau VII indique les paramètres des atomes composant la moitié de l'unité centrosymétrique ; on complète cette unité par l'opération d'un centre de symétrie à l'origine des coordonnées. La deuxième unité de la maille se déduit de la première par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal situé en $x = 0$, $z = 1/4$.

La figure 20 représente la projection de la structure sur le plan (100).

TABLEAU VII.

	y	z		y	z		y	z
(atomes en $x = 1/8$ et $x = 5/8$			($x = 3/8$ et $x = 7/8$)			($x = 1/8$)		
Pb (1).....	0,0520	0,582	Pb (5).....	0,2320	— 0,476	Pb (7)	0,1355	0,753
Pb (2).....	0,0848	0,090	As (5).....	0,0366	0,015	As (9).....	0,0058	0,284
As (1).....	0,1750	0,418	As (7).....	0,1022	0,507	($x = 5/8$)		
As (2).....	0,2140	0,107	S (8)	0,0649	— 0,134	As (10)....	0,0000	0,336
S (1)	0,0449	0,187	S (9)	0,0756	0,358	As (11)....	0,1339	0,742
S (2).	0,0935	0,762	S (10)	0,1588	0,612	($x = 3/8$)		
S (3)	0,1298	0,331	S (11)	0,1143	— 0,037	Pb (8).....	0,1895	0,886
S (4)	0,1646	— 0,007	S (12)	0,0194	— 0,503	As (12)....	0,1380	0,194
S (5)	0,0108	— 0,170	S (13)	0,1870	0,291	($x = 7/8$)		
S (6)	0,1955	0,612	S (14)	0,2270	— 0,034	Pb (9).....	0,1429	0,172
S (7)	0,2390	0,261				As (13)....	0,1803	0,825

3. — **Rathite III : $Pb_3As_5S_{10}$.**

Le tableau VIII donne les coordonnées, exprimées en fraction de maille, des atomes composant la moitié de l'unité centrosymétrique $Pb_6As_{10}S_{20}$. On complète cette unité par l'opération d'un centre de symétrie de coordonnées : $x = 0{,}250$, $y = 0{,}750$, $z = 0{,}125$. La deuxième unité de la maille se déduit de la première par l'axe binaire hélicoïdal.

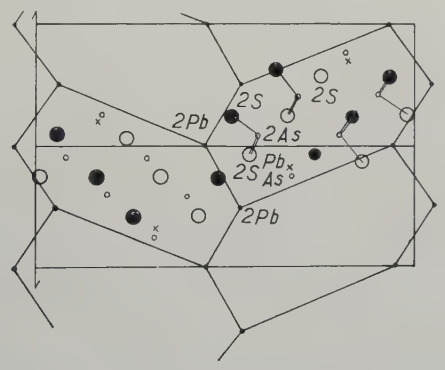

FIG. 23. — Rathite III : projection de la structure sur le plan (001).

La figure 23 montre la projection de cette structure sur le plan (001).

TABLEAU VIII.

	x	y	z
Pb (1)	0,046	0,750	0,250
Pb (2)	0,046	0,750	0,750
Pb (3)	0,178	0,414	0,750
As (1).....	0,099	0,163	0,000
As (2).....	0,099	0,163	0,500
As (3).....	0,195	0,838	0,000
As (4).....	0,195	0,838	0,500
As (5).....	0,185	0,520	0,250
S (1)	0,019	0,005	0,000
S (2).....	0,019	0,992	0,500
S (3)	0,068	0,325	0,250
S (4)	0,069	0,315	0,750
S (5).....	0,136	0,638	0,000
S (6)	0,138	0,644	0,500
S (7).....	0,150	0,990	0,250
S (8).....	0,152	0,000	0,750
S (9).....	0,241	0,310	0,000
S (10).....	0,248	0,320	0,500

b) DISTANCES INTERATOMIQUES.

Pour ces trois structures nous constatons, comme dans le cas de la baumhauérite, l'absence de liaison Pb — As. L'entourage des atomes de plomb et d'arsenic est uniquement formé d'atomes de soufre : ces composés sont des sulfures d'arsenic et de plomb.

On distingue, dans chacune de ces structures, deux sortes d'atomes de plomb :

1) Tous les atomes de plomb superposés deux à deux suivant la direction d'allongement des cristaux sont, dans chaque structure, équivalents au point de vue chimique. Sur les figures 20, 22, 23, ces atomes superposés deux à deux parallèlement à la direction de projection, à des distances égales à 4,21 Å, sont situés aux sommets des différents hexagones. Ils se trouvent chacun au centre d'un prisme droit à bases triangulaires comportant un atome de soufre à chacun de ses sommets ; chaque atome de plomb est entouré, en outre, par trois autres atomes de soufre situés dans un plan parallèle aux bases du prisme et passant par le centre de ce prisme, les vecteurs Pb-S étant presque perpendiculaires aux faces du prisme.

Les distances Pb — S correspondantes sont

consignées dans le tableau IX, pour les rathites I, II et III.

Nous remarquons que les distances observées pour la rathite III sont tout à fait comparables à celles existant dans la baumhauérite (Tableau III). Les écarts relevés entre les valeurs correspondantes sont de l'ordre des erreurs expérimentales. Dans ces deux structures, les atomes de plomb superposés se logent dans des cavités prismatiques à section triangulaire formées chacune à partir de trois chaînes (As — S_2) convenablement disposées (comme le montre la figure 21).

Tableau IX.

Rathite I.

Pb (1) — S (15) = Pb (1) — S (3) = 3,42 Å
Pb (1) — S (10′) = Pb (1) — S (19′) = 2,98 Å
Pb (1) — S (14) = Pb (1) — S (1) = 3,20 Å

Pb (1) — S (12′) = 3,14 Å
Pb (1) — S (11′) = 3,36 Å
Pb (1) — S (3) = 3,06 Å

Rathite II.

Pb (1) — 2 S (9) = 3,23 Å
Pb (1) — 2 S (12) = 3,20 Å
Pb (1) — 2 S (8) = 3,22 Å

Pb (1) — S (1) = 3,16 Å
Pb (1) — S (5) = 3,51 Å
Pb (1) — S (2) = 3,02 Å

Rathite III.

Pb (1) — S (1′) = Pb (1) — S (2′) = 3,28 Å
Pb (1) — S (1) = Pb (1) — S (2) = 2,98 Å
Pb (1) — S (5) = Pb (1) — S (6) = 3,11 Å

Pb (1) — S (7) = 3,37 Å
Pb (1) — S (3) = 3,48 Å
Pb (1) — S (3′) = 2,96 Å

Les distances observées pour les rathites I et II sont légèrement différentes de celles mesurées dans la rathite III. Il existe en effet, dans ces structures, des cavités prismatiques formées à partir de deux chaînes (As — S_2) et d'une chaîne mixte (Pb As S_4), laquelle est responsable, suivant sa position, de la modification de certaines distances interatomiques. Par ailleurs, nous avons remarqué que ces deux structures étaient celles où les positions des atomes de soufre avaient été déterminées avec le moins de précision.

2) Les atomes de plomb superposés chacun à un atome d'arsenic sont entourés de sept atomes de soufre. Le tableau X permet de comparer les distances Pb — S observées pour chacune des trois structures.

Tableau X.

Rathite I.

Pb (5) — S (4) = Pb (5) — S (17) = 2,99 Å
Pb (5) — S (8) = Pb (5) — S (9) = 2,80 Å

Pb (5) — S (7) = 2,87 Å
Pb (5) — S (3) = 2,98 Å
Pb (5) — S (5) = 3,67 Å

Rathite II.

Pb (7) — 2 S (11) = 3,08 Å
Pb (7) — 2 S (10) = 2,90 Å

Pb (7) — S (4) = 2,81 Å
Pb (7) — S (2) = 3,05 Å
Pb (7) — S (3) = 3,36 Å

Rathite III.

Pb (3) — S (5) = Pb (3) — S (6) = 3,00 Å
Pb (3) — S (9) = Pb (3) — S (10) = 2,81 Å

Pb (3) — S (4) = 2,86 Å
Pb (3) — S (9′) = 2,93 Å
Pb (3) — S (8) = 3,32 Å

Chacun de ces atomes de plomb est lié à six atomes de soufre situés aux sommets d'un octaèdre déformé ; les distances Pb — S sont comprises entre 2,8 et 3,0 Å ; les différences observées correspondent aux erreurs estimées sur les positions atomiques. Dans chaque cas, le septième atome de soufre est situé à une distance du plomb supérieure à 3,3 Å.

Tableau XI.

Rathite I.

As (1) — S (3) = As (1) — S (16) = 2,49 Å
As (1) — S (2) = 2,28 Å

As (9) — S (5) = As (9) — S (18) = 2,51 Å
As (9) — S (4) = 2,32 Å

Rathite II.

As (1) — 2 S (13) = 2,49 Å
As (1) — S (6) = 2,12 Å

As (12) — 2 S (3) = 2,44 Å
As (12) — S (11) = 2,27 Å

Rathite III.

As (3) — S (7) = As (3) — S (8) = 2,58 Å
As (3) — S (5) = 2,12 Å

As (1) — S (3) = As (1) — S (4) = 2,54 Å
As (1) — S (1) = 2,32 Å

Ces atomes de plomb sont responsables de la formation des chaînes mixtes.

Le tableau XI montre que les distances As-S observées pour ces trois structures sont tout à fait comparables à celles données pour la baumhauérite. Les différences sont trop faibles pour être significatives ; elles ne peuvent être dues qu'à un défaut de précision sur les positions des atomes de soufre.

V. — COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTES STRUCTURES CONNUES DE SULFURES D'ARSENIC ET DE PLOMB.

Il est intéressant de comparer entre elles les structures des cinq sulfures d'arsenic et de plomb étudiés jusqu'à présent ; ce sont : la sartorite, de formule $Pb\,As_2S_4$, dont la structure a été déterminée par W. Nowacki (1960) ; la baumhauérite ($Pb_5As_9S_{18}$), la rathite I ($Pb_7As_9S_{20}$), la rathite II ($Pb_9As_{13}S_{28}$) et la rathite III ($Pb_3As_5S_{10}$) que nous venons de décrire.

La figure 24 représente les projections correspondantes des structures de ces cinq minéraux. Dans chaque cas, la projection a été effectuée parallèlement à la direction des chaînes $As - S_2$.

Nous reconnaissons, dans ces diverses projections, trois types différents de groupements d'atomes :

1) **Le type S**, donnant en projection un petit contour hexagonal joignant des atomes de plomb, à l'intérieur duquel se trouvent quatre positions d'arsenic (c'est-à-dire quatre chaînes $As - S_2$). La périodicité selon la direction de projection est 4,2 Å. Le contenu chimique de ce groupement S, ramené à une période de 8,4 Å, est : $\mathbf{Pb_4As_8S_{16}}$.

2) **Le type $\mathbf{R_{111}}$**, donnant en projection un grand hexagone aux sommets duquel se projettent des atomes de plomb dont la périodicité, parallèlement à la direction de projection, est de 4,2 Å. A l'intérieur de cet hexagone, se trouvent quatre chaînes $As - S_2$ et deux chaînes mixtes — S — AS— —S— —Pb —. Parallèlement à la direction de projection, la périodicité est de 4,2 Å pour les chaînes $As - S_2$, et de 8,4 Å pour les chaînes mixtes. Ce groupement atomique correspond à la formule chimique : $\mathbf{Pb_6As_{10}S_{20}}$.

3) **Le type $\mathbf{R_1}$**, donnant un hexagone presque identique à celui du type R_{111}, mais à l'intérieur duquel se projettent trois chaînes ($As - S_2$) et trois chaînes mixtes. Cette unité structurale a pour formule chimique : $\mathbf{Pb_7As_9S_{20}}$.

Les trois structures les plus simples (Sartorite, Rathite I, Rathite III), résultent chacune de l'association de deux cellules de même type se correspondant par l'opération d'un axe binaire hélicoïdal ; ainsi, la rathite I résulte de l'association de deux « cellules » de type R_1 qui se déduisent l'une de l'autre par l'axe binaire hélicoïdal ; nous avons appelé R_1 et R'_1 ces deux cellules » identiques qui ont, par rapport à la maille élémentaire, deux orientations différentes (fig. 24). De même, nous avons appelé S et S' les deux cellules identiques d'orientations différentes dont la juxtaposition constitue le motif structural de la sartorite.

Nous remarquons que le groupement atomique R_1 est dépourvu de centre de symétrie, alors que chacune des cellules S et R_{111} possède un centre de symétrie.

Dans la structure de la *baumhauérite*, nous rencontrons l'arragnement $R_{111} + S'$. La maille de la *rathite II* est composée de la juxtaposition des éléments : $R_1 + S' + R_1' + R'_1 + S + R'_1'$; les hexagones R_1 et R_1' ont mêmes dimensions, même orientation dans la maille, et même composition chimique ; on obtient le contenu de R_1' en prenant le symétrique du contenu de R_1 par rapport au centre de l'hexagone. Les deux ensembles ($R_1 + S' + R_1'$) et ($R_1' + S + R'_1'$) sont centrosymétriques et se correspondent par l'axe binaire hélicoïdal (fig. 24).

Ainsi, ces cinq minéraux sont formés d'éléments structuraux identiques. Ceci explique, en particulier, qu'on trouve toujours dans ces structures deux paramètres communs ; la période de 7,91 Å est commune à tous les types de groupements atomiques (fig. 24) ; la période de 8,43 Å est commune à tous les groupements atomiques renfermant des chaînes mixtes ; la sartorite qui ne comprend pas de chaînes mixtes a un paramètre moitié. Dans chaque structure, le grand paramètre, et l'angle que forment les deux vecteurs-périodes situés dans le plan de projection, dépendent de la nature et de l'arrangement mutuel des différentes unités structurales qui constituent le motif.

Ceci tend à prouver qu'on n'a pas, pour ces corps, une suite continue de solutions solides.

De la connaissance des paramètres et du groupe spatial d'un sulfure d'arsenic et de plomb, on devrait pouvoir déduire la composition chimique et la structure ; il suffirait, pour cela, de choisir parmi les divers arrangements

possibles des différentes unités S, R_1 et R_{111}, le seul arrangement compatible avec les dimensions et les éléments de symétrie de la maille élémentaire. La composition chimique du motif serait donnée par la somme des compositions chimiques des éléments constituants. On pourrait de même prévoir les seuls types de structures possibles. On peut admettre que ceci est valable pour les minéraux constitués uniquement de plomb, d'arsenic et de soufre, et dont la composition est telle que : $0{,}50 \leqslant Pb/As \leqslant 1$. prochent nettement du type galène. Nous pensons que l'ensemble des structures des sulfures d'arsenic et de plomb peut se diviser en deux grandes catégories :

— Le groupe des structures pour lesquelles le rapport Pb/As est inférieur à 1, et qui résultent de divers arrangements des unités S, R_1, R_{111}.

— Le groupe des structures pour lesquelles le rapport Pb/As est supérieur à 1, et qui s'expliquent par une déformation plus ou moins importante d'un assemblage du type galène.

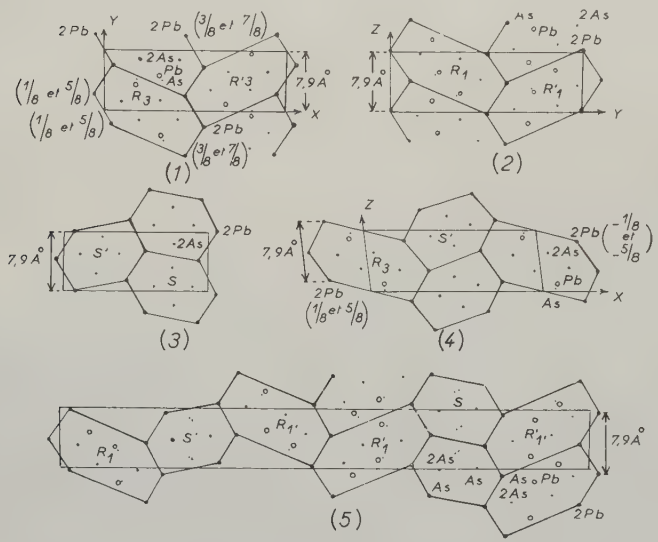

FIG. 24. — Comparaison des différentes structures.

Dans chaque structure, les divers contours hexagonaux joignent les projections des atomes de plomb 2 à 2 superposés parallèlement à la direction de projection à des distances égales à 4,2 Å ; les nombres entre parenthèses indiquent les cotes de ces atomes.

Pour ne pas surcharger le schéma, nous n'avons pas représenté, sur ces projections, les positions occupées par les atomes de soufre.

Nous reconnaissons trois types de groupements d'atomes : S, R_1 et R_{111}, qui diffèrent selon le nombre et la nature des chaînes infinies (As-S_2 et As-S-Pb-S) qu'ils renferment ; les cinq minéraux résultent de divers arrangements de ces éléments structuraux.

(1) : rathite III : $Pb_6As_{10}S_{20}$; (2) : rathite I : $Pb_7As_9S_{20}$; (3) : sartorite : $Pb_4As_8S_{16}$; (4) : baumhauérite : $Pb_5As_9S_{18}$; (5) : rathite II : $Pb_{18}As_{26}S_{56}$.

Ainsi W. Nowacki a signalé l'existence d'une baumhauérite présentant le phénomène de piézo-électricité. Ce minéral a des paramètres légèrement supérieurs à ceux du cristal dont nous avons déterminé la structure. Ceci nous suggère l'explication suivante : il pourrait exister un second type de baumhauérite, présentant une légère dilatation du réseau par rapport au premier, et tel que la maille élémentaire contiendrait le motif $(R_1 + S')$. Ceci compléterait la série des arrangements possibles des divers types de groupements atomiques S, R_1, R_{111}. La formule chimique de ce minéral, dont le groupe spatial est P1, serait alors : $(Pb_7As_9S_{20} + Pb_4As_8S_{16})$ soit $Pb_{11}As_{17}S_{36}$.

D'autres sulfures d'arsenic et de plomb ont été étudiés par Hellner ; ce sont la gratonite ($Pb_9As_4S_{15}$), et la jordanite ($Pb_{27}As_{14}S_{48}$), pour lesquelles le rapport Pb/As est voisin de 2 ; les structures de ces sulfures sont très différentes de celles que nous venons d'exposer, et se rap-

CONCLUSION

La recherche de ces structures présentait des difficultés qui nous ont obligé à recourir à des techniques particulières.

La difficulté essentielle était due au fait que nous ne connaissions pas la composition chimique exacte de chaque minéral. Nous avons déterminé le nombre et les positions approximatives des atomes de plomb, dans chaque structure, à partir de l'examen des fonctions de Patterson calculées à deux et à trois dimensions ; nous avons dû recourir à l'étude des projections généralisées de Patterson pour préciser certains points délicats. Le nombre et les positions approchées des atomes d'arsenic ont été déduits de l'analyse des projections de Fourier et des projections partielles de densité électronique effectuées entre deux niveaux. Avant de déterminer le nombre et les positions des atomes de soufre, nous avons dû préciser les coordonnées des

atomes lourds ; deux techniques ont été utilisées à cet effet :

1. — L'emploi des séries-dérivées nous a permis de situer plus exactement les projections des centres atomiques des atomes lourds ; ceux-ci sont, en effet, toujours difficiles à pointer sur une carte de densité électronique effectuée au photosommateur. Cette méthode nous a donné d'excellents résultats.

2. — La réalisation de séries-différences nous a permis de mener à bien toute l'étude.

— L'ajustement progressif du facteur d'échelle absolue a été réalisé au moyen des séries-différences elles-mêmes.

— Nous avons obtenu, pour les atomes lourds, des coordonnées atomiques précises en opérant de la façon suivante : les atomes ont été enlevés un par un, l'atome suivant n'étant soustrait qu'après que la position de l'atome précédent ait été exactement déterminée.

— Nous avons déterminé le nombre et les positions des atomes de soufre : ceux-ci apparaissent sur les dernières séries-différences, lorsque tous les atomes lourds ont été enlevés après que leurs coordonnées respectives aient été bien ajustées.

Ainsi, nous avons montré qu'il était possible de déduire la composition chimique de recherches structurales, dans un cas où les atomes composant le motif sont de poids atomiques suffisamment différents. Les séries-différences révèlent alors facilement une erreur commise sur la nature chimique d'un atome donné.

Ce travail a été effectué en utilisant uniquement le photosommateur harmonique. Aucune projection de densité électronique n'a été calculée. Nous n'avons pas tenté d'affinement par les moindres carrés sur machine électronique. A partir de cette technique très simple de calcul par analogie optique, nous sommes parvenu à résoudre la structure de la rathite II qui, cependant, présente un paramètre de 70,9 Å.

Les formules chimiques attribuées aux quatre minéraux étudiés sont les suivantes :

Baumhauérite	$Pb_5As_9S_{18}$
Rathite I.	$Pb_7As_9S_{20}$
Rathite II	$Pb_9As_{13}S_{28}$
Rathite III	$Pb_6As_{10}S_{20}$

Les dénominations de rathites I, II et III, peuvent paraître assez arbitraires. En fait, ces trois formes n'avaient pas encore été différenciées, à notre connaissance. Étant donné leurs caractéristiques communes (ces trois espèces ont même groupe spatial $P\,2_1$, et deux paramètres communs), nous avons cru devoir les classer dans une même famille. De toute façon, aucune ambiguïté ne peut subsister, chacun de ces minéraux étant nettement défini par ses paramètres cristallographiques et sa formule chimique.

La structure de la sartorite ($PbAs_2S_4$) et les structures des quatre minéraux que nous avons étudiés ont été comparées. Nous trouvons dans chacune d'elles, le même arrangement d'atomes de soufre autour des atomes de plomb d'une part, et des atomes d'arsenic d'autre part.

On rencontre, dans ces structures, deux types de chaînes infinies s'étendant parallèlement à la direction d'allongement de chaque minéral ; ce sont, d'une part des chaînes ($As - S_2$) qui existent dans chaque structure et dont la périodicité le long de la chaîne est de 4,2 Å, et d'autre part des chaînes mixtes (— S — As — S — Pb—), qu'on ne trouve pas dans la sartorite, et qui admettent une périodicité de 8,4 Å. Le nombre et les positions de ces chaînes mixtes, dans la maille élémentaire, déterminent le type de structure.

La structure de la sartorite est composée de chaînes ($As - S_2$) groupées trois par trois autour d'une rangée d'atomes de plomb. Les structures de la baumhauérite et de la rathite III présentent le même arrangement avec, en outre, des chaînes mixtes qui s'intercalent entre les divers groupements composés de trois chaînes ($As - S_2$). On trouve, pour les rathites I et II, des rangées d'atomes de plomb entourées chacune de trois chaînes infinies qui peuvent être soit trois chaînes ($As - S_2$), soit deux chaînes ($As - S_2$) et une chaîne mixte. D'autres chaînes mixtes se placent entre ces groupements, comme dans le cas de la rathite III.

Nous avons projeté ces cinq structures parallèlement à la direction des chaînes. Les rangées constituées d'atomes de plomb superposés et distants de 4,2 Å, se projettent aux sommets d'hexagones de différents types. Nous avons reconnu trois types d'hexagones correspondant à trois types de groupements d'atomes, que nous avons appelés S, R_1 et R_{111}, et qui diffèrent selon le nombre et la nature des chaînes qu'ils contiennent. Les structures de ces minéraux sont composées de divers arrangements de ces éléments structuraux, S, R_1 et R_{111}.

Nous pensons que tous les sulfures d'arsenic et de plomb pour lesquels le rapport Pb/As est inférieur à 1, résultent de l'assemblage de deux ou plusieurs de ces unités structurales.

Tableau de facteurs de structure observés et calculés.

1. — **Structure de la Baumhauérite.**

h k l	F (obs)	F (cal)
1 0 0	inobs.	8
2 0 0	inobs.	156
3 0 0	190	144
4 0 0	70	8
5 0 0	110	30
6 0 0	95	112
7 0 0	570	678
8 0 0	85	73
9 0 0	225	242
10 0 0	170	186
11 0 0	130	138
12 0 0	440	472
13 0 0	65	44
14 0 0	30	16
15 0 0	150	130
16 0 0	90	88
17 0 0	175	183
18 0 0	150	270
19 0 0	520	527
20 0 0	50	42
21 0 0	190	214
22 0 0	160	62
23 0 0	250	232
24 0 0	70	28
25 0 0	40	32
26 0 0	190	284
27 0 0	65	96
28 0 0	150	250
1 0 $\bar{1}$	80	114
2 0 $\bar{1}$	70	122
3 0 $\bar{1}$	160	186
4 0 $\bar{1}$	130	144
5 0 $\bar{1}$	500	408
6 0 $\bar{1}$	485	610
7 0 $\bar{1}$	380	462
8 0 $\bar{1}$	40	60
9 0 $\bar{1}$	255	220
10 0 $\bar{1}$	70	86
11 0 $\bar{1}$	70	160
12 0 $\bar{1}$	305	352
13 0 $\bar{1}$	570	698
14 0 $\bar{1}$	175	244
15 0 $\bar{1}$	145	250
16 0 $\bar{1}$	250	308
17 0 $\bar{1}$	135	115
18 0 $\bar{1}$	115	224
19 0 $\bar{1}$	70	96
20 0 $\bar{1}$	101	212
21 0 $\bar{1}$	72	92
22 0 $\bar{1}$	100	200
23 0 $\bar{1}$	140	236
24 0 $\bar{1}$	100	180
25 0 $\bar{1}$	350	488
26 0 $\bar{1}$	103	180
10 $\bar{2}$	225	268
2 0 $\bar{2}$	503	565
3 0 $\bar{2}$	340	356
4 0 $\bar{2}$	80	100
5 0 $\bar{2}$	325	290
6 0 $\bar{2}$	385	444
7 0 $\bar{2}$	290	272
8 0 $\bar{2}$	55	43
9 0 $\bar{2}$	480	560
10 0 $\bar{2}$	65	47
11 0 $\bar{2}$	310	382
12 0 $\bar{2}$	140	97
13 0 $\bar{2}$	240	216
14 0 $\bar{2}$	105	45
15 0 $\bar{2}$	145	175
16 0 $\bar{2}$	170	204
17 0 $\bar{2}$	50	25
18 0 $\bar{2}$	490	580
19 0 $\bar{2}$	70	49
20 0 $\bar{2}$	260	277
21 0 $\bar{2}$	235	250
22 0 $\bar{2}$	130	143
23 0 $\bar{2}$	132	196
24 0 $\bar{2}$	27	15
25 0 $\bar{2}$	205	255
26 0 $\bar{2}$	65	80
27 0 $\bar{2}$	24	37
1 0 $\bar{3}$	75	75
2 0 $\bar{3}$	225	288
3 0 $\bar{3}$	300	176
4 0 $\bar{3}$	225	228
5 0 $\bar{3}$	170	232
6 0 $\bar{3}$	470	590
7 0 $\bar{3}$	103	204
8 0 $\bar{3}$	620	596
9 0 $\bar{3}$	380	400
10 0 $\bar{3}$	100	93
11 0 $\bar{3}$	225	215
12 0 $\bar{3}$	185	244
13 0 $\bar{3}$	160	330
14 0 $\bar{3}$	225	300
15 0 $\bar{3}$	510	507
16 0 $\bar{3}$	200	172
17 0 $\bar{3}$	50	68
18 0 $\bar{3}$	280	336
19 0 $\bar{3}$	130	172
20 0 $\bar{3}$	100	11
21 0 $\bar{3}$	225	328
22 0 $\bar{3}$	178	184
23 0 $\bar{3}$	162	153
24 0 $\bar{3}$	70	150
25 0 $\bar{3}$	300	382
26 0 $\bar{3}$	50	29
27 0 $\bar{3}$	185	172
1 0 $\bar{4}$	265	348
2 0 $\bar{4}$	125	112
3 0 $\bar{4}$	460	380
4 0 $\bar{4}$	440	474
5 0 $\bar{4}$	205	166
6 0 $\bar{4}$	75	78
7 0 $\bar{4}$	80	90
8 0 $\bar{4}$	100	246
9 0 $\bar{4}$	95	126
10 0 $\bar{4}$	365	318
11 0 $\bar{4}$	430	420
12 0 $\bar{4}$	220	204
13 0 $\bar{4}$	380	336
14 0 $\bar{4}$	210	238
15 0 $\bar{4}$	60	54
16 0 $\bar{4}$	97	87
17 0 $\bar{4}$	73	86
18 0 $\bar{4}$	89	109
19 0 $\bar{4}$	205	215
20 0 $\bar{4}$	260	352
21 0 $\bar{4}$	140	232
22 0 $\bar{4}$	75	86
23 0 $\bar{4}$	100	221
24 0 $\bar{4}$	185	187
25 0 $\bar{4}$	40	36
1 0 $\bar{5}$	45	34
2 0 $\bar{5}$	30	22
3 0 $\bar{5}$	60	72
4 0 $\bar{5}$	310	314
5 0 $\bar{5}$	636	718
6 0 $\bar{5}$	72	126
7 0 $\bar{5}$	185	185
8 0 $\bar{5}$	130	126
9 0 $\bar{5}$	80	73
10 0 $\bar{5}$	260	299
11 0 $\bar{5}$	70	2
12 0 $\bar{5}$	400	376
13 0 $\bar{5}$	80	0
14 0 $\bar{5}$	105	132
15 0 $\bar{5}$	124	196
16 0 $\bar{5}$	40	65
17 0 $\bar{5}$	505	609
18 0 $\bar{5}$	50	68
19 0 $\bar{5}$	80	22
20 0 $\bar{5}$	60	46
21 0 $\bar{5}$	30	20
22 0 $\bar{5}$	140	216
23 0 $\bar{5}$	85	57
24 0 $\bar{5}$	110	390
25 0 $\bar{5}$	31	111
1 0 $\bar{6}$	50	114
2 0 $\bar{6}$	110	252
3 0 $\bar{6}$	50	115
4 0 $\bar{6}$	120	125
5 0 $\bar{6}$	300	320
6 0 $\bar{6}$	50	40
7 0 $\bar{6}$	70	88

h k l	F (obs)	F (cal)
8 0 $\bar{6}$	40	40
9 0 $\bar{6}$	180	202
10 0 $\bar{6}$	350	407
11 0 $\bar{6}$	170	147
12 0 $\bar{6}$	390	485
13 0 $\bar{6}$	170	135
14 0 $\bar{6}$	200	152
15 0 $\bar{6}$	35	4
16 0 $\bar{6}$	150	130
17 0 $\bar{6}$	135	226
18 0 $\bar{6}$	225	253
19 0 $\bar{6}$	150	152
20 0 $\bar{6}$	270	180
21 0 $\bar{6}$	150	220
22 0 $\bar{6}$	140	258
23 0 $\bar{6}$	390	331
1 0 $\bar{7}$	150	182
2 0 $\bar{7}$	20	22
3 0 $\bar{7}$	20	24
4 0 $\bar{7}$	210	302
5 0 $\bar{7}$	280	349
6 0 $\bar{7}$	20	4
7 0 $\bar{7}$	500	438
8 0 $\bar{7}$	180	166
9 0 $\bar{7}$	50	142
10 0 $\bar{7}$	50	132
11 0 $\bar{7}$	55	13
12 0 $\bar{7}$	50	51
13 0 $\bar{7}$	160	204
14 0 $\bar{7}$	300	216
15 0 $\bar{7}$	40	48
16 0 $\bar{7}$	250	299
17 0 $\bar{7}$	120	258
18 0 $\bar{7}$	220	192
19 0 $\bar{7}$	240	236
20 0 $\bar{7}$	110	89
21 0 $\bar{7}$	0	4
22 0 $\bar{7}$	40	20
1 0 $\bar{8}$	20	6
2 0 $\bar{8}$	180	212
3 0 $\bar{8}$	20	12
4 0 $\bar{8}$	400	428
5 0 $\bar{8}$	70	140
6 0 $\bar{8}$	110	140
7 0 $\bar{8}$	70	90
8 0 $\bar{8}$	60	64
9 0 $\bar{8}$	60	58
10 0 $\bar{8}$	70	110
11 0 $\bar{8}$	240	390
12 0 $\bar{8}$	120	250
13 0 $\bar{8}$	375	365
14 0 $\bar{8}$	80	110
15 0 $\bar{8}$	70	74
16 0 $\bar{8}$	150	102
17 0 $\bar{8}$	120	126
1 0 $\bar{9}$	290	280
2 0 $\bar{9}$	120	235
3 0 $\bar{9}$	40	27
4 0 $\bar{9}$	150	267
5 0 $\bar{9}$	160	124
6 0 $\bar{9}$	210	256
7 0 $\bar{9}$	150	122
8 0 $\bar{9}$	80	119
9 0 $\bar{9}$	170	335
10 0 $\bar{9}$	130	90
11 0 $\bar{9}$	55	54
12 0 $\bar{9}$	27	13
13 0 $\bar{9}$	52	52
14 0 $\bar{9}$	170	134
3 0 1	280	300
4 0 1	125	166
5 0 1	380	434
6 0 1	250	248
7 0 1	395	484
8 0 1	265	314
9 0 1	250	220
10 0 1	300	452
11 0 1	100	68
12 0 1	350	412
13 0 1	400	334
14 0 1	220	300
15 0 1	190	344
16 0 1	265	232
17 0 1	133	114
18 0 1	155	120
19 0 1	110	165
20 0 1	150	71
21 0 1	95	225
22 0 1	270	342
23 0 1	120	153
24 0 1	260	249
25 0 1	120	114
26 0 1	290	370
27 0 1	132	102
1 0 2	465	574
2 0 2	160	127
3 0 2	225	226
4 0 2	550	592
5 0 2	540	557
6 0 2	50	47
7 0 2	250	260
8 0 2	330	482
9 0 2	100	62
10 0 2	385	402
11 0 2	70	124
12 0 2	110	98
13 0 2	210	283
14 0 2	305	252
15 0 2	142	200
16 0 2	168	140
17 0 2	405	445
18 0 2	235	260
19 0 2	223	370
20 0 2	273	306
21 0 2	32	30
22 0 2	82	54
23 0 2	92	108
24 0 2	90	84
1 0 3	385	347
2 0 3	98	66
3 0 3	340	362
4 0 3	475	435
5 0 3	172	150
6 0 3	453	578
7 0 3	285	235
8 0 3	55	64
9 0 3	142	124
10 0 3	64	61
11 0 3	350	378
12 0 3	80	61
13 0 3	470	520
14 0 3	220	226
15 0 3	190	160
1 0 4	495	533
2 0 4	35	24
3 0 4	40	7
4 0 4	40	68
5 0 4	30	100
6 0 4	100	224
7 0 4	245	173
8 0 4	665	684
9 0 4	105	131
10 0 4	72	34
11 0 4	250	272
12 0 4	90	8
13 0 4	90	32
14 0 4	54	44
15 0 4	280	343
16 0 4	315	328
17 0 4	138	108
18 0 4	220	289
19 0 4	175	163
1 0 5	330	362
2 0 5	632	656
3 0 5	66	33
4 0 5	266	300
5 0 5	75	60
6 0 5	36	39
7 0 5	96	84
8 0 5	60	76
9 0 5	240	218
10 0 5	285	300
11 0 5	205	334
12 0 5	225	200
13 0 5	345	293
14 0 5	270	256
15 0 5	80	87
1 0 6	85	98
2 0 6	125	138
3 0 6	20	6
4 0 6	50	50
5 0 6	375	370
6 0 6	200	248
7 0 6	240	280
8 0 6	30	26
9 0 6	425	412
10 0 6	250	242
11 0 6	50	57
12 0 6	70	180
13 0 6	290	219

h k l	(F obs)	F (cal)	*h k l*	F (obs)	F (cal)	*h k l*	F (obs)	F (cal)
14 0 6	296	202	11 0 7	0	5	8 0 8	370	451
15 0 6	118	76	12 0 7	280	249	9 0 8	70	147
1 0 7	100	87	13 0 7	85	80	10 0 8	45	1
2 0 7	360	378	14 0 7	360	406	11 0 8	50	16
3 0 7	380	436	15 0 7	20	31	12 0 8	110	92
4 0 7	20	2	1 0 8	150	234	13 0 8	235	200
5 0 7	35	55	2 0 8	100	100	1 0 9	200	246
6 0 7	20	30	3 0 8	90	84	2 0 9	60	44
7 0 7	20	8	4 0 8	45	0	3 0 9	284	355
8 0 7	20	16	5 0 8	240	270	4 0 9	20	9
9 0 7	240	230	6 0 8	180	218	5 0 9	20	14
10 0 7	110	175	7 0 8	185	216			

2. — **Structure de la Rathite I.**

h k l	F (obs)	F (cal)	*h k l*	F (obs)	F (cal)	*h k l*	F (obs)	F (cal)
0 1 1	94	69	0 17 2	318	221	0 9 4	223	204
0 2 1	115	210	0 18 2	110	324	0 10 4	470	388
0 3 1	157	158	0 19 2	78	30	0 11 4	605	555
0 4 1	262	248	0 20 2	524	462	0 12 4	250	163
0 5 1	196	239	0 21 2	80	160	0 13 4	74	34
9 6 1	472	530	0 22 2	335	262	0 14 4	280	204
0 7 1	127	148	0 23 2	75	93	0 15 4	52	21
0 8 1	482	509	0 24 2	324	320	0 16 4	212	176
0 9 1	157	245	0 1 3	255	293	0 17 4	57	59
0 10 1	272	238	0 2 3	344	214	0 18 4	153	168
0 11 1	227	185	0 3 3	117	43	0 19 4	252	309
0 12 1	209	239	0 4 3	312	407	0 20 4	310	228
0 13 1	160	209	0 5 3	88	98	0 21 4	68	68
0 14 1	714	717	0 6 3	428	404	0 22 4	249	328
0 15 1	308	320	0 7 3	364	423	0 23 4	292	101
0 16 1	220	378	0 8 3	620	599	0 1 5	81	54
0 17 1	129	180	0 9 3	574	469	0 2 5	146	119
0 18 1	210	213	0 10 3	290	145	0 3 5	554	581
0 19 1	282	301	0 11 3	166	36	0 4 5	624	600
0 20 1	109	71	0 12 3	129	265	0 5 5	262	360
0 21 1	271	191	0 13 3	224	145	0 6 5	74	126
0 22 1	106	180	0 14 3	362	352	0 7 5	210	113
0 23 1	75	93	0 15 3	385	362	0 8 5	63	119
0 24 1	140	152	0 16 3	560	554	0 9 5	191	235
0 1 2	189	289	0 17 3	218	174	0 10 5	226	149
0 2 2	650	658	0 18 3	58	94	0 11 5	178	206
0 3 2	245	269	0 19 3	248	183	0 12 5	431	483
0 4 2	186	98	0 20 3	91	67	0 13 5	20	42
0 5 2	520	530	0 21 3	136	121	0 14 5	171	178
0 6 2	645	728	0 22 3	169	112	0 15 5	77	43
0 7 2	442	372	0 23 3	212	282	0 16 5	112	126
0 8 2	157	159	0 24 3	374	308	0 17 5	310	314
0 9 2	402	410	0 1 4	107	96	0 18 5	367	306
0 10 2	491	414	0 2 4	490	401	0 19 5	104	188
0 11 2	127	116	0 3 4	502	553	0 20 5	167	162
0 12 2	402	334	0 4 4	153	66	0 21 5	128	88
0 13 2	288	286	0 5 4	80	50	0 22 5	140	159
0 14 2	140	43	0 6 4	88	59	0 23 5	303	254
0 15 2	93	179	0 7 4	88	82	0 1 6	79	146
0 16 2	92	107	0 8 4	81	171	0 2 6	79	87

h *k* *l*	F (obs)	F (cal)	*h* *k* *l*	F (obs)	F (cal)	*h* *k* *l*	F (obs)	F (cal)
0 3 6	79	101	0 13 7	232	238	0 11 7	53	101
0 4 6	196	162	0 14 7	63	142	0 12 7	102	173
0 5 6	152	159	0 15 7	63	135	0 13 7	232	238
0 6 6	134	128	0 16 7	113	130	0 14 7	63	142
0 7 6	57	9	0 17 7	246	270	0 15 7	63	135
0 8 6	355	291	0 18 7	127	10	0 16 7	113	130
0 9 6	310	402	0 19 7	137	152	0 17 7	246	270
0 10 6	107	57	0 20 7	185	112	0 18 7	127	10
0 11 6	280	307	0 21 7	124	120	0 19 7	137	152
0 12 6	242	174	0 22 7	117	89	0 20 7	185	112
0 13 6	185	202	0 1 8	187	220	0 21 7	124	120
0 14 6	182	109	0 2 8	166	59	0 22 7	117	89
0 15 6	105	97	0 3 8	148	240	0 1 8	187	220
0 16 6	100	81	0 14 6	182	109	0 2 8	166	59
0 17 6	320	358	0 15 6	105	97	0 3 8	148	240
0 18 6	256	194	0 16 6	100	81	0 4 8	103	64
0 19 6	140	190	0 17 6	320	358	0 5 8	123	129
0 20 6	61	200	0 18 6	256	194	0 6 8	40	38
0 21 6	80	195	0 19 6	140	190	0 7 8	74	115
0 22 6	195	153	0 20 6	61	200	0 8 8	98	96
0 23 6	367	236	0 21 6	80	195	0 9 8	137	136
0 1 7	120	37	0 22 6	195	153	0 10 8	191	93
0 2 7	300	263	0 23 6	367	236	0 11 8	362	439
0 3 7	360	409	0 1 7	120	37	0 12 8	236	98
0 4 7	109	77	0 2 7	300	263	0 13 8	147	258
0 5 7	383	451	0 3 7	360	409	0 14 8	112	110
0 6 7	296	365	0 4 7	109	77	0 15 8	78	66
0 7 7	85	40	0 5 7	383	451	0 16 8	42	15
0 8 7	85	88	0 6 7	296	365	0 17 8	35	34
0 9 7	85	9	0 7 7	85	40	0 18 8	29	75
0 10 7	53	149	0 8 7	85	88	0 19 8	180	301
0 11 7	53	101	0 9 7	85	9			
0 12 7	102	173	0 10 7	53	149			

3. — **Structure de la Rathite II.**

h *k* *l*	F (obs)	F (cal)	*h* *k* *l*	F (obs)	F (cal)	*h* *k* *l*	F (obs)	F (cal)
0 10 0	110	193	0 50 0	125	211	0 1 1	inobs.	
0 12 0	25	28	0 52 0	110	225	0 2 1	inobs.	
0 14 0	118	195	0 54 0	460	490	0 3 1	inobs.	
0 16 0	56	88	0 56 0	327	438	0 4 1	inobs.	
0 18 0	105	133	0 58 0	353	372	0 5 1	187	212
0 20 0	36	45	0 60 0	560	449	0 6 1	83	113
0 22 0	1 080	1 172	0 62 0	117	68	0 7 1	47	83
0 24 0	120	150	0 64 0	97	209	0 8 1	115	92
0 26 0	36	45	0 66 0	537	485	0 9 1	25	26
0 28 0	240	259	0 68 0	124	67	0 10 1	25	20
0 30 0	inobs,	11	0 70 0	30	50	0 11 1	417	386
0 32 0	316	453	0 72 0	212	187	0 12 1	30	25
0 34 0	172	141	0 74 0	85	266	0 13 1	65	110
0 36 0	326	375	0 76 0	123	157	0 14 1	387	334
0 38 0	427	490	0 78 0	246	192	0 15 1	195	237
0 40 0	inobs.	364	0 80 0	85	174	0 16 1	170	186
0 42 0	inobs.	21	0 82 0	147	191	0 17 1	945	882
0 44 0	inobs.	11	0 84 0	inobs.	42	0 18 1	80	161
0 46 0	87	121	0 86 0	48	112	0 19 1	312	256
0 48 0	67	81	0 88 0	245	363	0 20 1	inobs.	9

h *k* *l*	F (obs)	F (cal)
0 21 1	340	262
0 22 1	325	262
0 23 1	412	362
0 24 1	45	83
0 25 1	218	198
0 26 1	45	69
0 28 1	45	85
0 29 1	50	94
0 30 1	430	373
0 31 1	inobs.	36
0 32 1	96	239
0 33 1	430	413
0 34 1	82	106
0 35 1	35	47
0 36 1	185	262
0 37 1	145	206
0 38 1	160	57
0 39 1	1 120	1 015
0 40 1	195	218
0 41 1	352	332
0 42 1	205	113
0 43 1	50	134
0 44 1	inobs.	53
0 45 1	80	236
0 46 1	80	231
0 47 1	80	201
0 48 1	inobs.	8
0 49 1	442	402
0 50 1	272	323
0 51 1	150	249
0 52 1	316	243
0 53 1	85	74
0 54 1	98	137
0 55 1	172	134
0 56 1	127	109
0 57 1	92	83
0 58 1	195	208
0 59 1	51	31
0 60 1	80	67
0 61 1	178	134
0 62 1	185	170
0 63 1	150	34
0 64 1	85	72
0 65 1	197	206
0 66 1	45	53
0 67 1	168	142
0 68 1	95	173
0 69 1	50	18
0 70 1	162	26
0 71 1	414	386
0 72 1	281	471
0 73 1	92	164
0 74 1	142	38
0 75 1	55	93
0 76 1	71	30
0 77 1	537	471
0 78 1	83	66
0 79 1	92	83
0 80 1	25	14
0 1 2	229	275
0 2 2	101	115
0 3 2	307	314
0 4 2	253	268
0 5 2	382	314
0 6 2	467	664
0 7 2	243	231
0 8 2	272	264
0 9 2	182	254
0 10 2	146	162
0 11 2	79	92
0 12 2	157	170
0 13 2	318	395
0 14 2	597	573
0 15 2	402	305
0 16 2	453	635
0 17 2	568	540
0 18 2	437	425
0 19 2	414	451
0 20 2	151	62
0 21 2	65	76
0 22 2	75	88
0 23 2	105	225
0 24 2	92	79
0 25 2	312	408
0 26 2	315	311
0 27 2	356	158
0 28 2	403	617
0 29 2	94	104
0 30 2	114	95
0 31 2	82	173
0 32 2	127	106
0 33 2	515	492
0 34 2	394	387
0 35 2	191	141
0 36 2	70	73
0 37 2	75	83
0 38 2	30	4
0 39 2	118	110
0 40 2	45	46
0 41 2	103	93
0 42 2	86	200
0 43 2	115	127
0 44 2	192	183
0 45 2	102	138
0 46 2	126	26
0 47 2	135	25
0 48 2	272	339
0 49 2	25	18
0 50 2	167	312
0 51 2	25	23
0 52 2	25	34
0 53 2	105	181
0 54 2	211	227
0 55 2	673	526
0 56 2	497	556
0 57 2	110	185
0 58 2	192	161
0 59 2	25	6
0 60 2	273	329
0 61 2	297	343
0 62 2	92	107
0 63 2	212	172
0 64 2	161	188
0 65 2	60	8
0 66 2	501	402
0 67 2	72	66
0 68 2	inobs.	24
0 69 2	163	307
0 70 2	105	174
0 71 2	95	19
0 72 2	87	122
0 73 2	54	60
0 74 2	40	37
0 75 2	138	163
0 76 2	145	192
0 77 2	inobs.	11
0 78 2	195	318
0 79 2	94	101
0 80 2	97	120
0 1 3	50	46
0 2 3	97	108
0 3 3	191	222
0 4 3	158	163
0 5 3	197	245
0 6 3	643	620
0 7 3	97	106
0 8 3	108	661
0 9 3	72	59
0 10 3	30	31
0 11 3	432	418
0 12 3	305	290
0 13 3	152	165
0 14 3	367	345
0 15 3	inobs.	13
0 16 3	503	455
0 17 3	217	245
0 18 3	172	199
0 19 3	244	197
0 20 3	123	156
0 21 3	154	220
0 22 3	753	722
0 23 3	358	429
0 24 3	271	325
0 25 3	503	474
0 26 3	125	106
0 27 3	134	105
0 28 3	317	400
0 29 3	97	136
0 30 3	193	219
0 31 3	304	248
0 32 3	85	71
0 33 3	279	363
0 34 3	127	239
0 35 3	203	40
0 36 3	115	237
0 37 3	123	161
0 38 3	281	203
0 39 3	198	232
0 40 3	75	105
0 41 3	87	6

h k l	F (obs)	F (cal)
0 42 3	104	295
0 43 3	287	254
0 44 3	703	656
0 45 3	382	468
0 46 3	162	96
0 47 3	187	125
0 48 3	99	111
0 49 3	37	21
0 50 3	46	38
0 51 3	142	164
0 52 3	187	211
0 53 3	342	299
0 54 3	55	60
0 55 3	176	194
0 56 3	52	45
0 57 3	inobs.	13
0 58 3	97	21
0 59 3	104	157
0 60 3	43	18
0 61 3	87	57
0 62 3	55	48
0 63 3	25	4
0 64 3	192	326
0 65 3	168	229
0 66 3	382	332
0 67 3	197	215
0 68 3	119	119
0 69 3	243	178
0 70 3	119	121
0 1 4	342	333
0 2 4	92	106
0 3 4	137	91
0 4 4	45	46
0 5 4	435	421
0 6 4	132	259
0 7 4	162	149
0 8 4	703	695
0 9 4	87	96
0 10 4	97	84
0 11 4	131	120
0 12 4	94	30
0 13 4	48	123
0 14 4	172	156
0 15 4	108	110
0 16 4	261	320
0 17 4	246	310
0 18 4	92	88
0 19 4	35	33
0 20 4	154	200
0 21 4	35	20
0 22 4	182	264
0 23 4	203	305
0 24 4	193	113
0 25 5	246	336
0 26 4	163	69
0 27 4	503	426
0 28 4	153	150
0 29 4	241	305
0 30 4	726	604
0 31 4	208	280
0 32 4	174	246
0 33 4	143	66
0 34 4	192	387
0 35 4	127	149
0 36 4	162	145
0 37 4	154	136
0 38 4	25	2
0 39 4	386	326
0 40 4	153	249
0 41 4	127	124
0 42 4	237	347
0 43 4	45	35
0 44 4	172	255
0 45 4	187	85
0 46 4	25	13
0 47 4	228	184
0 48 4	107	105
0 49 4	162	206
0 50 4	50	64
0 51 4	116	236
0 52 4	206	151
0 53 4	206	273
0 54 4	137	104
0 55 4	371	332
0 56 4	45	22
0 57 4	103	116
0 58 4	152	43
0 59 4	30	4
0 60 4	197	310
0 61 4	611	580
0 62 4	216	370
0 63 4	256	160
0 64 4	232	205
0 65 4	103	139
0 66 4	95	135
0 67 4	45	53
0 68 4	107	135
0 69 4	40	50
0 70 4	201	112
0 1 5	207	196
0 2 5	102	129
0 3 5	92	103
0 4 5	95	119
0 5 5	108	143
0 6 5	65	74
0 7 5	372	218
0 8 5	98	127
0 9 5	759	666
0 10 5	403	347
0 11 5	387	261
0 12 5	736	804
0 13 5	201	193
0 14 5	153	223
0 15 5	60	72
0 16 5	207	214
0 17 5	162	67
0 18 5	131	245
0 19 5	228	210
0 20 5	192	62
0 21 5	inobs.	7
0 22 5	45	42
0 23 5	186	275
0 24 5	72	10
0 25 5	98	20
0 26 5	40	87
0 27 5	95	119
0 28 5	72	3
0 29 5	73	10
0 30 5	150	246
0 31 5	247	360
0 32 5	228	175
0 33 5	201	81
0 34 5	680	602
0 35 5	103	264
0 36 5	218	313
0 37 5	95	9
0 38 5	191	169
0 39 5	70	56
0 40 5	158	312
0 41 5	143	158
0 42 5	40	47
0 43 5	143	205
0 44 5	280	373
0 45 5	80	193
0 46 5	50	69
0 47 5	612	564
0 48 5	171	156
0 49 5	95	19
0 50 5	107	237
0 1 6	181	348
0 2 6	30	35
0 3 6	inobs.	0
0 4 6	89	111
0 5 6	inobs.	24
0 6 6	45	54
0 7 6	187	209
0 8 6	354	303
0 9 6	75	89
0 10 6	105	101
0 11 6	82	87
0 12 6	148	246
0 13 6	203	157
0 14 6	inobs.	39
0 15 6	97	113
0 16 6	109	261
0 17 6	98	132
0 18 6	90	112
0 19 6	116	266
0 20 6	92	144
0 21 6	151	161
0 22 6	172	78
0 23 6	206	405
0 24 6	295	210
0 25 6	161	133
0 26 6	302	449
0 27 6	70	86
0 28 6	251	233
0 29 6	105	376
0 30 6	382	309
0 31 6	89	62
0 32 6	70	68
0 33 6	inobs.	25
0 34 6	106	94
0 35 6	186	202
0 36 6	317	264
0 37 6	55	67

4. — Structure de la Rathite III.

h k l	F_o	F_c
1 0 0	0	0
2 0 0	185	— 155
3 0 0	0	0
4 0 0	20	+ 12
5 0 0	0	0
6 0 0	266	193
7 0 0	0	0
8 0 0	450	- 739
9 0 0	0	0
10 0 0	312	+ 254
11 0 0	0	0
12 0 0	232	— 225
13 0 0	0	0
14 0 0	495	625
15 0 0	0	0
16 0 0	40	+ 226
17 0 0	0	0
18 0 0	40	+ 22
19 0 0	0	0
20 0 0	342	+ 426
21 0 0	0	0
22 0 0	530	- 524
23 0 0	0	0
24 0 0	129	- 59
25 0 0	0	0
26 0 0	152	+ 80
27 0 0	0	0
28 0 0	40	+ 39
29 0 0	0	0
0 1 0	0	0
1 1 0	238	+ 174
2 1 0	183	— 172
3 1 0	242	+ 185
4 1 0	292	+ 267
5 1 0	262	- 138
6 1 0	435	— 656
7 1 0	296	- 219
8 1 0	476	+ 532
9 1 0	142	- 135
10 1 0	440	— 287
11 1 0	340	+ 242
12 1 0	330	- 238
13 1 0	30	+ 76
14 1 0	555	+ 676
15 1 0	384	+ 367
16 1 0	173	- 158
17 1 0	162	+ 140
18 1 0	470	+ 433
19 1 0	342	- 219
20 1 0	141	- 252
21 1 0	442	— 376
22 1 0	40	- 91
23 1 0	40	— 54
24 1 0	145	+ 94
25 1 0	150	+ 90
26 1 0	376	— 487
27 1 0	252	+ 227
28 1 0	376	+ 480
29 1 0	134	+ 236
0 2 0	510	- 498
1 2 0	20	- 20
2 2 0	455	+ 513
3 2 0	360	+ 247
4 2 0	260	232
5 2 0	518	+ 554
6 2 0	525	- 578
7 2 0	20	+ 200
8 2 0	368	+ 273
9 2 0	440	- 339
10 2 0	440	442
11 2 0	276	— 208
12 2 0	460	+ 544
13 2 0	50	- 121
14 2 0	206	— 189
15 2 0	162	— 131
16 2 0	30	+ 6
17 2 0	370	- 254
18 2 0	170	+ 181
19 2 0	265	- 231
20 2 0	503	- 569
21 2 0	134	— 87
22 2 0	402	+ 277
23 2 0	30	- 54
24 2 0	288	- 361
25 2 0	30	+ 105
26 2 0	132	— 112
27 2 0	20	- 92
28 2 0	20	+ 165
0 3 0	0	0
1 3 0	124	+ 128
2 3 0	515	+ 422
3 3 0	30	+ 35
4 3 0	290	- 295
5 3 0	40	100
6 3 0	536	+ 598
7 3 0	20	- 33
8 3 0	460	- 456
9 3 0	490	— 564
10 3 0	266	- 120
11 3 0	324	— 366
12 3 0	177	- 37
13 3 0	202	+ 148
14 3 0	318	— 314
15 3 0	124	+ 225
16 3 0	534	+ 635
17 3 0	208	- 126
18 3 0	201	— 213
19 3 0	269	+ 216
20 3 0	257	+ 178
21 3 0	40	- 6
22 3 0	40	- 71
23 3 0	159	- 175
24 3 0	440	- 424
25 3 0	103	- 63
26 3 0	40	+ 230
27 3 0	30	- 100
28 3 0	178	- 301
0 4 0	254	+ 299
1 4 0	142	+ 100
2 4 0	526	— 554
3 4 0	194	+ 132
4 4 0	342	+ 353
5 4 0	20	— 140
6 4 0	20	+ 13
7 4 0	286	- 181
8 4 0	231	— 209
9 4 0	40	— 13
10 4 0	518	+ 605
11 4 0	267	- 172
12 4 0	382	— 404
13 4 0	138	— 17
14 4 0	121	+ 130
15 4 0	342	+ 317
16 4 0	200	— 117
17 4 0	30	+ 65
18 4 0	298	— 220
19 4 0	40	— 58
20 4 0	382	- 296
21 4 0	50	- 8
22 4 0	60	— 205
23 4 0	365	— 286
24 4 0	203	+ 232
25 4 0	264	— 312
26 4 0	232	— 204
27 4 0	30	— 8
0 5 0	0	0
1 5 0	182	— 214
2 5 0	189	— 229
3 5 0	20	+ 70
4 5 0	675	+ 736
5 5 0	334	+ 260
6 5 0	183	— 303
7 5 0	260	+ 241
8 5 0	167	+ 151
9 5 0	50	+ 51
10 5 0	30	— 115
11 5 0	50	+ 119
12 5 0	270	— 173
13 5 0	231	— 195
14 5 0	50	+ 107
15 5 0	30	+ 35
16 5 0	492	- 509
17 5 0	30	+ 53
18 5 0	450	+ 448
19 5 0	50	+ 23
20 5 0	40	— 40
21 5 0	30	+ 59
22 5 0	40	— 109
23 5 0	270	+ 170
24 5 0	146	+ 243
25 5 0	20	— 39

h k o	F_o	F_c	h k o	F_o	F_c	h k o	F_o	F_c
26 5 0	192	— 257	3 7 0	20	+ 9	12 8 0	354	— 421
0 6 0	30	— 33	4 7 0	706	— 729	13 8 0	20	+ 36
1 6 0	20	+ 53	5 7 0	20	+ 47	14 8 0	30	+ 62
2 6 0	246	+ 302	6 7 0	336	+ 201	15 8 0	292	— 249
3 6 0	30	— 24	7 7 0	225	+ 165	16 8 0	40	— 130
4 6 0	200	— 195	8 7 0	20	— 116	17 8 0	186	— 160
5 6 0	120	— 127	9 7 0	148	+ 150	18 8 0	30	— 126
6 6 0	136	+ 103	10 7 0	243	+ 218	19 8 0	20	— 82
7 6 0	40	— 42	11 7 0	150	+ 54	0 9 0	0	0
8 6 0	386	+ 394	12 7 0	208	+ 303	1 9 0	224	+ 120
9 6 0	30	+ 38	13 7 0	354	— 274	2 9 0	420	— 447
10 6 0	520	— 521	14 7 0	142	— 123	3 9 0	20	+ 3
11 6 0	30	+ 123	15 7 0	20	— 48	4 9 0	20	+ 57
12 6 0	370	+ 294	16 7 0	310	+ 358	5 9 0	20	— 62
13 6 0	186	+ 117	17 7 0	10	+ 10	6 9 0	384	— 450
14 6 0	416	— 328	18 7 0	328	— 417	7 9 0	20	+ 12
15 6 0	20	— 10	19 7 0	180	+ 47	8 9 0	338	+ 356
16 6 0	145	— 44	20 7 0	10	+ 27	9 9 0	246	— 284
17 6 0	10	— 32	0 8 0	276	+ 282	10 9 0	20	+ 120
18 6 0	450	+ 442	1 8 0	30	— 148	11 9 0	246	— 191
19 6 0	30	— 12	2 8 0	390	— 390	12 9 0	20	— 35
20 6 0	30	+ 50	3 8 0	30	— 167	13 9 0	180	+ 78
21 6 0	30	— 3	4 8 0	30	+ 109	14 9 0	248	+ 327
22 6 0	492	+ 524	5 8 0	200	+ 63	0 10 0	312	— 279
23 6 0	20	— 18	6 8 0	170	— 91	1 10 0	20	— 87
24 6 0	294	— 365	7 8 0	40	+ 69	2 10 0	274	+ 291
25 6 0	30	— 6	8 8 0	40	— 121	3 10 0	20	— 214
0 7 0	0	0	9 8 0	30	+ 43	4 10 0	20	— 45
1 7 0	302	— 266	10 8 0	380	+ 398	5 10 0	264	— 263
2 7 0	204	+ 166	11 8 0	192	+ 193			

BIBLIOGRAPHIE

BERRY et PEACOCK (1940). — *Univ. Toronto stud., Geol. ser., 47,* 63.

DESBUISSONS, L. (1909). — *La vallée de Binn,* G. Budel, Lausanne. *D*

Dana's system of mineralogy (1944). — J. Wiley, New York.

ELLER, VON G. (1955). — Thèse, Masson, Paris.

HELLNER, E. (1958). — *J. Geol.*, U. S. A., *5,* 503.

NOWACKI, W., IITAKA, Y., BURKI, H. et KUNZ. V. (1961). — *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 1,* 103.

NOWACKI, W., IITAKA, Y. et BURKI, H. (1960). — *Acta Cryst., 13,* 1006.

NOWACKI, W. et KUNZ, V. (1959). — *Chimia,* Suisse, *13,* 294.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à M. le professeur WYART qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

Que M. le professeur CURIEN qui m'a proposé cette étude, et m'a constamment aidée de ses précieux conseils, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire qui m'ont accordé leur aide.

Je remercie également les chercheurs et les techniciens du bureau de calcul de l'Institut Henri-Poincaré pour leur efficace collaboration.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Étude de la liaison hydrogène par la méthode de l'absorption infrarouge.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 15 mars 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE.

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. — AVRIL 1962. — N^os D'ORDRE : IMPRIMEUR 7120, ÉDITEUR 3918.
DÉPÔT LÉGAL : 2^e TRIMESTRE 1962. — N° COMMISSION PARITAIRE : 33.333.